Band 184 NOV 29 1929 Heft 1—3

CHEMICAL LIBRARY

Zeitschrift
für
anorganische und allgemeine Chemie

Gegründet von GERHARD KRÜSS, fortgesetzt von RICHARD LORENZ

Unter Mitwirkung von

W. BILTZ-Hannover, NIELS BJERRUM-Kopenhagen, J. N. BRÖNSTED-Kopenhagen, F. W. CLARKE-Washington, A. CLASSEN-Aachen, FRANZ FISCHER-Mülheim-Ruhr, F. A. GOOCH-New Haven, Connecticut (U. S. A.), F. HABER-Berlin-Dahlem, G. VON HEVESY-Freiburg i. B., K. A. HOFMANN-Berlin-Charlottenburg, O. HÖNIGSCHMID-München, F. M. JAEGER-Groningen, A. KLEMENC-Wien, R. KREMANN-Graz, N. S. KURNAKOW-Leningrad, W. MANCHOT-München, F. MYLIUS-Berlin-Charlottenburg, W. NERNST-Berlin, FR. PANETH-Königsberg i. Pr., P. PFEIFFER-Bonn, W. PRANDTL-München, E. H. RIESENFELD-Berlin, A. ROSENHEIM-Berlin, O. RUFF-Breslau, R. SCHENCK-Münster i. W., A. SIEVERTS-Jena, A. STOCK-Karlsruhe i. B., A. THIEL-Marburg (Lahn), M. TRAUTZ-Heidelberg, C. TUBANDT-Halle, H. v. WARTENBERG-Danzig-Langfuhr, R. F. WEINLAND-Würzburg, L. WÖHLER-Darmstadt

herausgegeben von

G. Tammann
in Göttingen

LEIPZIG — VERLAG VON LEOPOLD VOSS

Die Zeitschrift erscheint in zwanglosen Heften von verschiedenem Umfang. 4 Hefte bilden stets einen Band. Der Abonnementspreis beträgt pro Band Rm. 18.—
Ausgegeben am 7. November 1929

Inhalt

Den Arbeiten ist in Klammern das Datum des Einlaufes bei der Redaktion beigefügt

Seite

RUDOLF SCHENCK, H. FRANZ und H. WILLEKE-Münster i. W., Gleichgewichtsuntersuchungen über die Reduktions-, Oxydations- und Kohlungsvorgänge beim Eisen. IX. Mit 9 Figuren im Text. (7. August 1929.) 1

RUDOLF SCHENCK und H. WESSELKOCK-Münster i. W.: Über die Aktivierung der Metalle durch fremde Zusätze. Mit 9 Figuren im Text. (7. August 1929.) 39

JUGAL KISHORE VERMA und N. R DHAR Allahabad (Indien), Kinetik, Temperaturkoeffizienten und Quantenwirkung der photochemischen Reaktionen zwischen Brom und Propyl-, Isopropyl- und Butylalkohol bei Strahlungen verschiedener Wellenlänge. (13. Mai 1929.) . . . 58

WILHELM SCHRÖDER-Aachen: Über das reziproke Salzpaar $MgSO_4$–$Na_2(NO_3)_2$–H_2O. III Mit 8 Figuren im Text. (6. August 1929) . . 63

WILHELM SCHRÖDER-Aachen: Über das reziproke Salzpaar $MgSO_4$–$Na_2(NO_3)_2$–H_2O. IV. Mit 5 Figuren im Text. (25. August 1929.) . . 77

JUGAL KISHORE VERMA und N. R. DHAR-Allahabad (Indien): Beziehung zwischen der Lichtintensität und der Geschwindigkeit photochemischer Reaktionen zwischen Brom und Propyl-, Isopropyl- und Butylalkohol. (23. Mai 1929) 90

H. BRINTZINGER und B. TROEMER-Jena: Messungen mit Hilfe der Dialysenmethode. Beiträge zur Kenntnis des Systems Elektrolyt-Wasser. Mit 9 Figuren im Text. (12. August 1929.) 97

ERNST WILKE-DÖRFURT und HERBERT GERT MURECK-Stuttgart: Über komplexe Antipyrin-Metallsalze. (20. August 1929.) 121

L. S. BHATIA, S. GHOSH und N. R. DHAR-Allahabad (Indien): Dialyse, Ultrafiltration und Koagulation von Molybdänsäure. (13. Mai 1929.) 135

ERNST WILKE-DÖRFURT und KARL NIEDERER-Stuttgart: Über neue Salze des komplexen Chrom(3)hexaharnstoffkations. (27. August 1929.) . . 145

KURT FISCHBECK und OSKAR DORNER-Tübingen: Die Temperaturabhängigkeit der Bildungsgeschwindigkeit von Kupfersulfid und dessen Auflockerungswärme. Mit 4 Figuren im Text. (13. Juli 1929.) 167

GUSTAV F. HÜTTIG und ANTON ZÖRNER-Prag: Beiträge zur Kenntnis der Oxydhydrate. XVI. Zur Kenntnis der aktiven Eigenschaften der Eisenoxydhydrate. Mit 6 Figuren im Text. (23. August 1929.) . . 180

RUDOLF RUER und KARL KREMERS-Aachen: Das System Kupfer–Zink. Mit 16 Figuren im Text. (7. August 1929.) 193

S. LIEPATOFF-Moskau: Über chemische Sorption. III. Zur Frage über heterogenes chemisches Gleichgewicht. (6. August 1929.) 232

L. v. ZOMBORY-Wien: Über maßanalytische Bestimmung der Quecksilber(I)- bzw. Bromid- und Chloridionen nach der Fajans'schen Methode. (1. Juli 1929.) 237

A. MAGNUS und HELMUT KRATZ-Frankfurt a. M.: Über die Adsorption von Kohlendioxyd und Ammoniak an Kohle und Graphit. Mit 8 Figuren im Text. (4. September 1929.) 241

HANS JOACHIM SCHUMACHER und GERHARD STIEGER-Berlin: Über das Chlorhexoxyd. Mit 2 Figuren im Text. (10. September 1929). . . 272

GUSTAV F. HÜTTIG und ROBERT KASSLER-Prag: Zur Kenntnis des Systems Kobalt(3)oxyd-Wasser. Beiträge zur Kenntnis der Oxydhydrate. XVII. Mit 2 Figuren im Text. (26. August 1929.) . . . 279

Z. HERRMANN-Prag: Ein Beitrag zur Erkenntnis der Calcium–Magnesiumtrennung nach der Oxalatmethode. II. (24. September 1929.) . . . 289

G. TAMMANN und H. SCHRADER-Göttingen: Die Temperatur, bei der goldhaltiges Glas rot wird, und die Temperatur, bei der die erzwungene Doppelbrechung im Glase verschwindet. (18. September 1929.) 293

W. HERZ-Breslau: Über die Raumerfüllungszahlen nach Dielektrizitätskonstanten und Brechungsquotienten von Gasen. (17. September 1929.) 295

F. KRAUSS und K. MÄHLMANN-Braunschweig: Über „chemisch reines, pulverförmiges Quecksilber". Mit einer Figur im Text. (31. Juli 1929.) 298

W. HERZ-Breslau: Beziehungen der Schmelzpunktsmolvolume zu den Ionenradien bei Alkalihaloiden. (17. September 1929.) 303

Gleichgewichtsuntersuchungen über die Reduktions-, Oxydations- und Kohlungsvorgänge beim Eisen. IX.

Von Rudolf Schenck, H. Franz und H. Willeke.

Mit 9 Figuren im Text.

10. Der Einfluß fremder Oxyde auf die Gleichgewichtslagen.

In einer unserer früheren Abhandlungen[1]) berichteten wir über Störungen der heterogenen Eisengleichgewichte durch Magnesiageräte, in denen wir Eisenoxyd in einer Kohlenoxydatmosphäre reagieren ließen, oder durch Magnesiumoxyd, auf dem wir zur Erzielung einer größeren Oberfläche das Eisenoxyd oder metallisches Eisen niedergeschlagen hatten. Der Ursache dieser Störungen sind wir sogleich nachgegangen und insbesondere hat Herr W. Ebert bei zwei Temperaturen den Einfluß des Magnesiumoxyds auf die Reduktionsgleichgewichte des mit ihm innig gemischten Eisenoxyds systematisch studiert.

Den Oxyden des Eisens gegenüber ist das Magnesiumoxyd nicht indifferent. Mit dem Ferrioxyd, Fe_2O_3, vereinigt es sich zu einem Spinell ($MgO \cdot Fe_2O_3$) und mit dem Eisenoxydul, FeO, bildet es Mischkristalle. Beim reduktiven Abbau eines mit Magnesiumoxyd gemischten Eisenoxyds hat man also andere Bodenphasen als bei dem des ungemischten. Die selbstverständliche Folge der in den Bodenphasen eingetretenen Änderungen ist eine Verschiebung auch der Gleichgewichtsverhältnisse in der Gasphase, des Verhältnisses von Kohlenoxyd zu Kohlendioxyd über den veränderten festen Phasen.

Es war zu erwarten, daß auch andere Oxyde, welche mit den Oxyden des Eisens Verbindungen eingehen oder Mischkristalle mit ihnen bilden, ähnliche Gleichgewichtsverschiebungen herbeiführen, wie das Magnesiumoxyd. Theoretische und praktische Gewichtspunkte haben uns bewogen, uns mit diesen Einflüssen etwas näher zu befassen. Bei allen metallurgischen Operationen sind fremde Oxyde zugegen, mögen sie aus den verwendeten Rohstoffen oder

[1]) R. Schenck u. Th. Dingmann, Z. anorg. u. allg. Chem. **166** (1927), 148—154.

den Apparatenwandungen stammen oder absichtlich zugesetzt worden sein. In Gegenwart der fremden Substanzen verhält sich das Eisen anders als in ihrer Abwesenheit und die Kenntnis dieser Dinge ist zum Verständnis der metallurgischen Reaktionen unbedingt erforderlich. Auch die Frage nach dem Vorhandensein indifferenter Oxyde, welche die Eisengleichgewichte nicht stören, ist von Bedeutung; sie berührt sich eng mit der nach Gerätematerialien, welche man namentlich bei hohen Temperaturen für einwandfreie Messungen an den ungemischten Systemen verwenden kann.

Von den metallurgisch wichtigen Oxyden, welche die Gleichgewichtsverhältnisse des Eisens verschieben konnten, haben wir das Manganoxydul, das Calciumoxyd und das Aluminiumoxyd untersucht und weiter von Oxyden zweiwertiger Metalle, welche der gleichen Gruppe des periodischen Systems wie das Magnesium angehören, das Beryllium- und das Zinkoxyd. Wir haben Mischungen dieser Verbindungen mit Eisenoxyd in drei, beim Kalk in vier Verhältnissen hergestellt, diese analysiert und dann nach der früher beschriebenen[1]) Methode mit Kohlenoxyd reduktiv abgebaut, unter Konstanthaltung der Versuchstemperatur. Das Verfahren war also das für reines und für mit Magnesiumoxyd gemischtes Eisenoxyd schon früher benutzte.

Die gewählten Oxyde sind, abgesehen vom Zinkoxyd, bei den Untersuchungsmethoden indifferent gegen das reduzierende Gas. Reduziert werden nur die in ihnen fein verteilten oder an sie chemisch gebundenen Oxyde des Eisens.

Zur Herstellung der Präparate gingen wir meist aus von den Nitraten, welche in geeigneten Verhältnissen gemeinsam in wenig Wasser gelöst, zur Trockne eingedampft und dann zum Mischoxyd verglüht wurden. Bei der Herstellung der kalkhaltigen Oxydmischungen war dieser Weg nicht gangbar. Die eingedampften Nitratmassen waren steinhart und konnten nur schlecht zerkleinert werden. Dieser Umstand erschwerte auch die Überführung der Nitrate in die Oxyde. Um die geschilderten Schwierigkeiten zu umgehen, haben wir die Lösung von reinstem Ferri- und Calciumnitrat in dünnem Strahle unter dauerndem Umrühren in eine siedendheiße Ammoniumcarbonatlösung einfließen lassen. Dabei entstehen innige Gemenge von Eisenhydroxyd und Calciumcarbonat; diese lassen sich gut filtrieren und auswaschen; werden sie nach dem

[1]) A. Schenck u. Th. Dingmann, Z. anorg. u. allg. Chem. **166** (1927), 123 u. 148.

Trocknen scharf geglüht, gehen sie vollkommen in Oxyde über. Die letzten Carbonatreste lassen sich beim Erhitzen im Vakuum auf 900° zersetzen.

Auch für die Manganoxydul–Eisenoxydpräparate erwies sich der Weg über die Nitrate als wenig geeignet. Deshalb sind wir zu ihrer Darstellung von Mischoxalaten ausgegangen. Im richtigen Verhältnis zusammengegebene Lösungen wurden in eine heiße Oxalsäurelösung eingetragen, die ausgefällten Produkte abfiltriert, getrocknet und dann an der Luft geglüht. So erhält man sehr feinpulvrige und reaktionsfähige Präparate, welche aus Eisenoxyd und Manganoxyden bestehen. Vor der Verwendung für die Versuche werden sie noch im Hochvakuum geglüht, um einen Teil des Sauerstoffes der höheren Manganoxyde zu entfernen. Der Rest dieser höheren Oxyde ließ sich leicht auf jodometrischem Wege in der bekannten, für die Braunsteinbestimmung ausgearbeiteten Weise bestimmen.

Wegen der apparativen Einzelheiten verweisen wir auf die frühere oben zitierte Abhandlung. Auch die in ihr benutzten Bezeichnungsweisen werden im folgenden wieder verwendet.

Die Beobachtungsdaten unserer Abbaureihen haben wir in Tabellenform zusammengestellt und die Versuchsergebnisse, die Gleichgewichtseinstellung in der Atmosphäre in Abhängigkeit von der Menge des den Bodenkörpern entzogenen bzw. des in ihnen noch vorhandenen Sauerstoffes durch eine graphische Darstellung wiedergegeben. Letztere eignet sich besonders gut als Unterlage für die phasentheoretische Behandlung der einzelnen Systeme.

Das mit Fremdstoffen, welche wir im allgemeinen als nicht reduzierbar ansehen wollen, gemischte System Eisen–Kohlenstoff–Sauerstoff ist ein quaternäres, ein Vierkomponentensystem. Die allgemeine Phasenregel hat für ein solches ($n = 4$) die Form

$$P + F = 6.$$

Bei isothermen Vorgängen, wie unsere reduktiven Abbauversuche sie darstellen, geht die Gleichung über in die Form

$$P_1 + (F - 1) = 5;$$

sie wird noch weiter vereinfacht für die reinen Reduktions-Oxydationsgleichgewichte, bei denen zwischen Gasphasen und Bodenphase nur Sauerstoff (kein Wasserstoff) ausgetauscht wird und die druckunabhängig sind. Bei ihnen gilt

$$P + F' = 4,$$

d. h. die Zusammensetzung der Gasphase, das Verhältnis von Kohlendioxyd zu Kohlenmonoxyd ist bestimmt bei gleichzeitiger Anwesenheit von drei Bodenphasen unter der Gasphase.

Zunächst soll unbeschränkte Diffusionsfähigkeit in allen Lösungsphasen angenommen werden; es wird sich aber bald zeigen, daß diese Bedingung bei den von uns gewählten Versuchstemperaturen nur sehr unvollkommen erfüllt ist.

Um einen sofortigen Vergleich mit dem zusatzfreien System Fe–C–O zu ermöglichen, haben wir in die Schaubilder die beim Abbau des reinen Eisenoxyds erhaltenen Kurven gestrichelt eingetragen.

Bei den meisten unserer Systeme haben wir auch die Verschiebung der Grenze zwischen der metallischen und den oxydischen Phasen durch die Temperatur untersucht.

Einfluß des Manganoxyduls.

Die Versuche wurden durchgeführt mit drei Präparaten von der angenäherten Zusammensetzung $Fe_2O_3 + 8MnO$, $Fe_2O_3 + MnO$, $2Fe_2O_3 + MnO$.

Die genaue Zusammensetzung ergab sich zu

a) 21,86% Fe_2O_3 51,15% MnO 27,86% MnO_2
b) 72,72 „ „ 28,36 „ „ 0,55 „ „
c) 83,90 „ „ 17,40 „ „ 0,12 „ „

Tabelle 1a.

Beobachter: H. Willeke.

Temp. 800° Abbau von $Fe_2O_3 \cdot 8MnO$. Einwage 0,5428 g Fe_2O_3.

Nr.	Einwirkungsdauer in Stdn.	Aufgegebene Menge CO cm³	Druck im Reaktionsrohr Anfang | Ende mm Hg	Analyse des Endgases CO_2 %	Analyse des Endgases CO %	Restsauerstoff im Bodenkörper an Fe gefunden	Entzogene Menge O_2 cm³
1	72	25,1		100	—	27,8	12,5
2	72	11,3		100	—	26,6	5,7
3	24	9,2		100	—	26,2	4,6
4	48	23,0		92,19	7,81	23,4	10,6
5	48	12,7		25,37	74,63	23,0	1,6
6	84	9,3		13,83	86,17	22,7	0,6
7	76	9,3	konstant	12,79	87,21	22,6	0,6
8	78	28,8		11,73	88,27	22,2	1,7
9	48	55,6		10,67	89,33	21,6	2,9
10	74	65,4		10,07	89,93	20,8	4,2
11	76	66,7		10,11	89,89	19,9	3,4
12	72	66,7		—	—	19,1	3,5
13	72	66,0		11,12	88,88	18,1	3,7
14	72	65,0		9,09	90,91	17,2	2,9

Tabelle 1b.

Beobachter: H. Willeke.

Temp. 800°. Abbau von $Fe_2O_3 \cdot MnO$. Einwage 0,5093 g Fe_2O_3.

Nr.	Einwirkungsdauer in Stdn.	Aufgegebene Menge CO cm³	Druck im Reaktionsrohr Anfang | Ende mm Hg	Analyse des Endgases CO_2 %	Analyse des Endgases CO %	Restsauerstoff im Bodenkörper %	Entzogene Menge O_2 cm³
1	72	16,4		94,81	5,19	28,6	7,8
2	72	18,1		92,71	7,29	27,8	3,8
3	24	4,2		95,40	4,60	27,4	2,0
4	48	8,8		90,62	9,38	26,6	3,9
5	48	9,9		88,35	11,65	25,6	4,4
6	84	9,9		86,58	13,42	24,7	4,2
7	76	9,6		77,29	22,71	23,9	3,7
8	78	9,8		59,62	40,38	23,1	2,9
9	48	20,0	konstant	27,95	72,05	22,4	2,8
10	74	20,0		27,81	72,19	21,8	2,8
11	76	8,8		27,97	72,03	21,5	1,2
12	48	51,2		26,45	73,55	19,7	6,8
13	76	50,9		25,46	74,54	18,0	6,5
14	72	50,6		24,76	75,24	16,3	6,3
15	72	50,6		23,60	76,40	14,6	5,9
16	72	63,8		—	—	12,5	7,1
17	72	46,8		22,04	77,96	10,8	5,2

Temp. 800°. Abbau von $Fe_2O_3 \cdot MnO$. Einwage 0,5093 g Fe_2O_3.

1	24	8,5		97,00	3,00	29,3	4,1
2	32	7,6	konstant	93,80	6,20	28,5	3,6
3	48	12,5		93,07	6,93	27,3	5,8
4	48	20,0		86,31	13,69	25,4	8,6

Tabelle 1c.

Beobachter: H. Willeke.

Temp. 800°. Abbau von $2Fe_2O_3 \cdot MnO$. Einwage 0,6197 g Fe_2O_3.

1	24	8,2		97,20	2,80	29,4	4,0
2	24	23,0		84,86	15,14	27,8	9,8
3	30	16,9		83,76	16,24	26,6	7,1
4	72	19,1	konstant	81,69	18,31	25,2	7,8
5	72	64,0		30,40	69,60	23,3	9,7
6	78	59,1		30,40	69,60	21,5	8,9
7	72	30,1		30,02	69,98	20,6	4,5
8	92	45,5		29,82	70,18	19,1	6,8

Tabelle 1c′.

Beobachter: H. Willeke.

Temp. 800°. Abbau von $2Fe_2O_3 \cdot MnO$. Einwage 0,6197 g Fe_2O_3.

1	72	31,6		85,62	14,38	27,7	13,5
2	72	13,7		76,61	23,39	26,8	5,3
3	24	18,4	konstant	75,31	24,69	25,6	6,9
4	48	8,4		77,60	22,40	24,9	3,3
5	48	5,3		66,98	33,02	24,6	1,8
6	84	14,7		47,89	52,11	24,0	3,5

Tabelle 1c′ (Fortsetzung).

Nr.	Einwirkungsdauer in Stdn.	Aufgegebene Menge CO cm³	Druck im Reaktionsrohr Anfang	Druck im Reaktionsrohr Ende mm Hg	Analyse des Endgases CO_2 %	Analyse des Endgases CO %	Restsauerstoff im Bodenkörper %	Entzogene Menge O_2 cm³
7	76	14,3	konstant		31,75	68,25	23,5	2,3
8	78	13,3			31,27	68,73	23,1	2,1
9	48	9,3			30,60	69,40	22,7	1,4
10	74	37,3			30,40	69,60	21,6	5,7
11	76	34,5			30,00	70,00	20,6	5,2
12	48	33,4			29,99	70,01	19,5	5,0
13	76	33,4			29,84	70,16	18,5	5,0
14	72	27,3			29,70	70,30	17,6	4,1
15	72	35,1			29,61	70,39	16,4	5,2
16	72	45,3			27,96	72,04	15,0	6,3

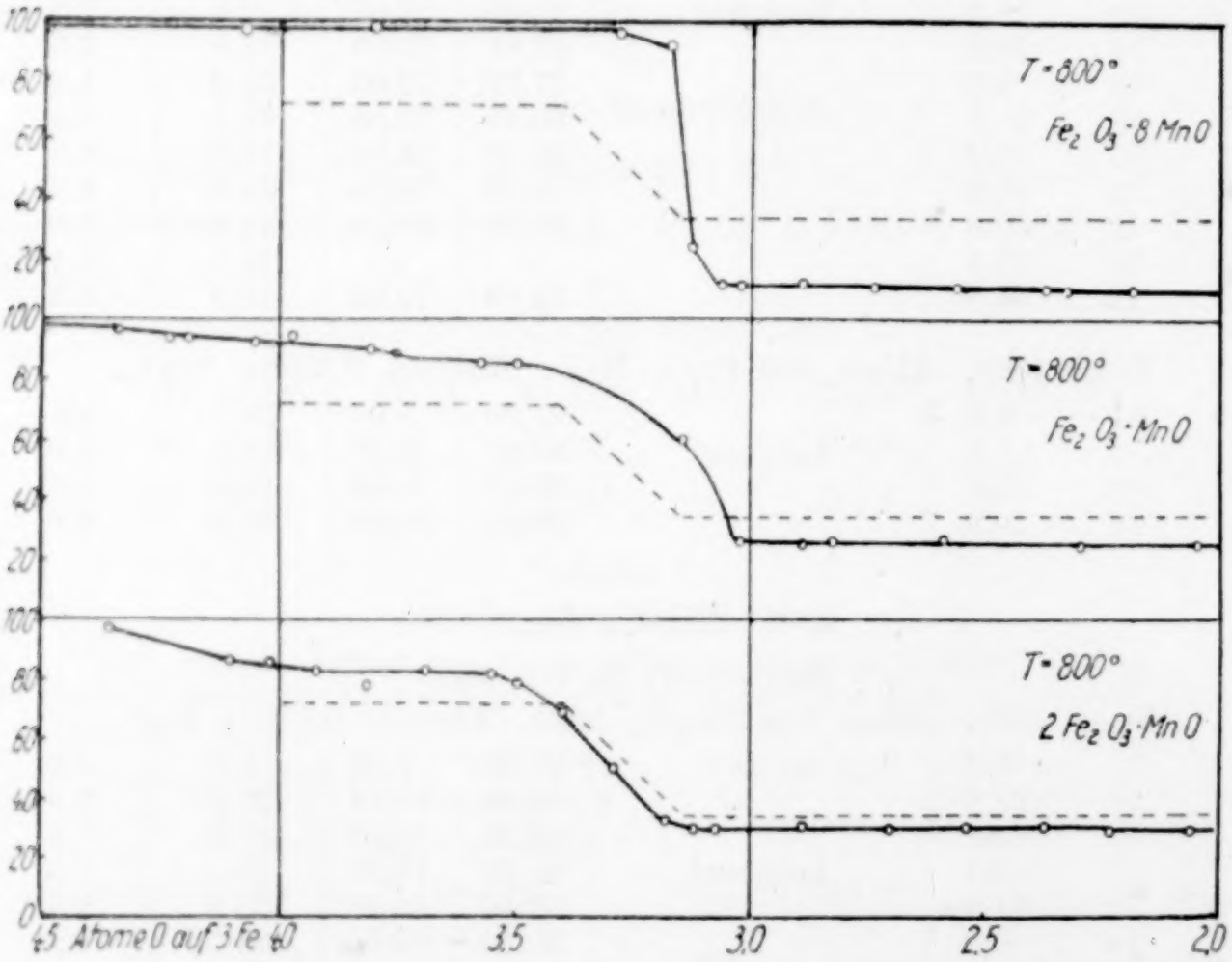


Fig. 1. Verlauf der Sauerstoffentziehung durch Kohlenoxyd bei Mischungen von Eisenoxyd und Manganoxydul.

Die Beobachtungsdaten sind in der Tabelle 1a—c′ zusammengestellt. Die Hauptuntersuchungen wurden bei 800° durchgeführt. An sie schlossen sich Versuche über die Abhängigkeit der Metalloxydulgrenze von der Temperatur bei 700 und 600° an.

Alle drei Präparate standen unter völlig vergleichbaren Temperaturbedingungen. Die drei Reaktionsrohre lagen nebeneinander im gleichen Erhitzungsofen.

Die graphische Darstellung der Versuchsergebnisse haben wir in Fig. 1. Der Vergleich mit der entsprechenden Darstellung der Beeinflussung durch Magnesia[1]) zeigt weitestgehende Übereinstimmung.

Offenbar haben wir auch bei Gegenwart von Manganoxydul, sobald die höheren Manganoxyde, welche ihren Sauerstoff an das Kohlenoxyd abgeben, reduziert sind, einen Spinell von der Zusammensetzung $MnO \cdot Fe_2O_3$ vor uns. Es zeigen das die hohen Kohlendioxydkonzentrationen der Gasphase, welche bei Manganoxydulüberschuß bis zu einem Gehalte der Bodenphasen von 1,1 Atomen Sauerstoff auf 1 Atom Eisen herab beobachtet werden.

Der an der oberen Grenze des Zeichenfeldes verlaufende Kurvenzweig ist vielleicht nur scheinbar eine Horizontale; bei der Kleinheit des Ordinatenmaßstabes ist es nicht möglich, das Gesetz des Absinkens zu erkennen, wenn die Analysen des Gases fast genau 100% Kohlendioxyd ergeben. Wir haben es mit praktisch vollständig verlaufenden Umsetzungen zu tun, bei denen Unterschiede in den Gleichgewichtslagen analytisch nicht mehr festgestellt werden können. Unter allen Umständen aber ist zu erkennen, daß bei großem Manganoxydulüberschuß kein Eisenoxydoxydul als freie Phase auftritt. Genau das gleiche war bei einem großen Überschuß an Magnesia der Fall.

Bei geringeren Manganoxydulzumischungen laufen die Abbaukurven zwar noch immer oberhalb von der des Eisenoxydoxyduls, aber doch näher an ihr und mit fortschreitender Sauerstoffentziehung ist ein Absinken der Kurve zu beobachten.

Phasentheoretisch ist bei einem Vierstoffsystem eine stetige Änderung des CO/CO_2-Gleichgewichtsverhältnisses bei einem Paar von Bodenphasen denkbar; ihre Natur und Zusammensetzung zu ermitteln, ist aber eine sehr viel schwierigere Aufgabe als bei einem Dreistoffsystem. Deshalb wollen wir nur die Phasenmöglichkeiten, welche eintreten könnten, kurz erörtern. Da das Eisenoxyduloxyd, der Magnetit Fe_3O_4 zu den Spinellen gehört, ist es sehr wahrscheinlich, daß zwischen ihm und dem Spinell $MnO \cdot Fe_2O_3$ Isomorphie und Mischbarkeit im festen Zustande besteht. Die eine der beteiligten Bodenphasen könnte sonach eine solche Mischkristallphase sein. Bei ihrer Reduktion sollte, ähnlich wie bei Anwesenheit von Magnesia, eine Manganoxydul enthaltende Wüstitphase entstehen, welche außer den beiden isomorphen Oxydulen FeO und MnO kleine Fe_3O_4-

[1]) Vgl. Fig. 9, S. 149. der Abhandlung R. Schenck u. Th. Dingmann, Z. anorg. u. allg. Chem. **166** (1927).

Mengen enthält. Beide Bodenkörperphasen sind variabel in ihrer Zusammensetzung und ihre Koexistenz unter einer CO/CO_2-Atmosphäre bei fortschreitender Sauerstoffentziehung würde mit einer Abnahme des Kohlendioxydgehaltes Hand in Hand gehen. In beiden festen Lösungsphasen wie in der Gasphase nimmt der Sauerstoffgehalt in der Gleichgewichtslage ab.

Das Hinzutreten einer dritten Bodenphase würde eine ganz bestimmte Kohlendioxydkonzentration, welche von dem Mischungsverhältnis Fe : Mn unabhängig ist, zur Folge haben müssen. Theoretisch könnte diese dritte Bodenphase die metallische sein. Wären bei den horizontalen Kurvenstücken im rechten Teile des Schaubildes drei Bodenphasen beteiligt, so müßten sie sämtlich in der gleichen Höhe unabhängig von dem Manganoxydulgehalt der Präparate liegen. Nun ist aber eine starke Abhängigkeit der Gleichgewichtslage von der Menge des Zusatzes deutlich zu erkennen. Infolgedessen kann von einer gleichzeitigen Anwesenheit von drei Bodenphasen nicht die Rede sein. Längs der Gleichgewichtslinie haben wir also nur zwei feste Phasen anzunehmen, neben der metallischen eine manganoxydulhaltige Wüstitphase. Eine Betrachtung der gefundenen Kohlendioxydwerte lehrt, daß diese mit der Abnahme des Sauerstoffes kleiner werden, daß es sich also auch hier nicht um horizontale, sondern um langsam sich senkende Linien handelt.

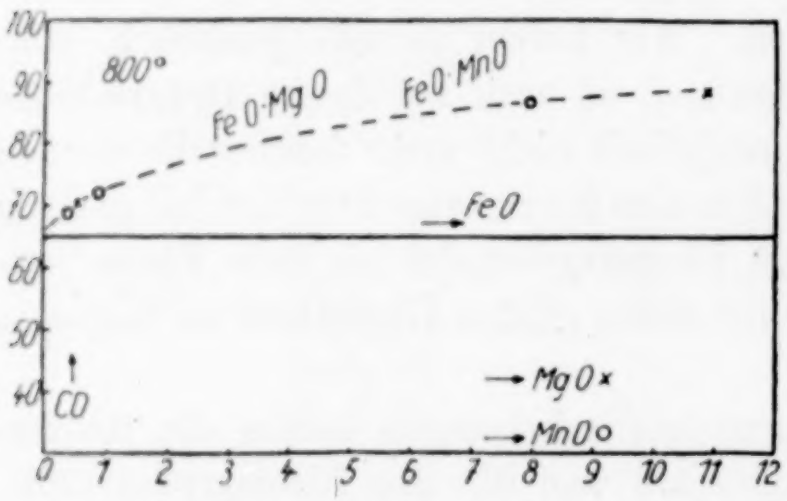


Fig. 2. Einfluß von Manganoxydul- und Magnesiumoxydmengen auf die Verschiebung der Wüstit–Metallgrenze.

Um den Einfluß des Manganoxyduls mit dem des Magnesiumoxyds zu vergleichen, haben wir in Fig. 2 für die Temperatur von 800° die der Zusammensetzung der Gleichgewichtsatmosphäre beim Ansatz des unteren Kurvenzweiges von dem Zusatze an Fremdoxyd (MgO bzw. MnO) graphisch dargestellt; es zeigt sich, daß die beiden Oxyde einander vertreten können. Die Beeinflussung der Metall-Wüstitgrenze ist bei beiden gleich groß und um so stärker, je höher der Zusatz an ihnen ist.

Die Verschiebung erfolgt nach der Seite abnehmenden Kohlendioxyd-, wachsenden Kohlenmonoxydgehaltes. Zur Reduktion der

manganoxydulhaltigen Wüstite sind höhere Kohlenoxydkonzentrationen eines CO_2/CO-Gemisches erforderlich als für reinen Wüstit. Umgekehrt ist Eisenmetall in inniger Mischung mit Manganoxydul oder Magnesia sauerstoffempfindlicher und leichter oxydierbar durch Kohlendioxyd als ungemischtes. Die Gegenwart der beiden Oxyde macht das Eisen unedler, sie erhöht seine Aktivität, und zwar um so mehr, je feiner seine Verteilung ist.

Um auch die Abhängigkeit der Verschiebung der Gleichgewichte an der Metall-Wüstitgrenze durch die Temperatur kennenzulernen, haben wir den bei 800° begonnenen Abbau bei 700 und 600° fortgesetzt; mit jedem der drei Präparate wurden zwei oder drei Bestimmungen vorgenommen. Die Versuchsergebnisse zeigt Tabelle 2.

Tabelle 2.

Beobachter: WILLEKE.

Temp. 700°. $2Fe_2O_3 \cdot MnO$. Sauerstoff im Bodenkörper 15,8%

CO %	CO_2 %	Mittlerer Wert für CO_2
67,76	32,24	
68,53	31,47	31,55
69,06	30,94	

$Fe_2O_3 \cdot MnO$. Sauerstoff im Bodenkörper 10,8%

74,48	25,52	
75,67	24,33	24,58
76,10	23,9	

$Fe_2O_3 \cdot 8\,MnO$. Sauerstoff im Bodenkörper 17,2%

86,07	13,93	13,34
87,25	12,75	

Temp. 600°. $2Fe_2O_3 \cdot MnO$. Sauerstoff im Bodenkörper 14%

CO %	CO_2 %	Mittlerer Wert für CO_2
64,64	35,36	
65,93	34,07	35,05
64,29	35,71	

$Fe_2O_3 \cdot MnO$. Sauerstoff im Bodenkörper 10,2%

68,36	31,64	31,69
68,26	31,74	

$Fe_2O_3 \cdot 8\,MnO$. Sauerstoff im Bodenkörper 16,7%

80,50	19,50	19,88
79,74	20,26	

Ihre zeichnerische Darstellung würde ein ähnliches Bild ergeben wie die Fig. 11 auf S. 153 der Abhandlung III, Z. anorg. u. allg. Chem., Bd. 166 (1927). Es ist unnötig, sie noch einmal zu wiederholen.

Eisenoxydabbau in Gegenwart von Berylliumoxyd.

Von den alkalischen Erden haben wir das Berylliumoxyd als Zusatz zum Eisenoxyd benutzt und seinen Einfluß studiert. Die folgende Tabelle und die ihre Ergebnisse verwertende Fig. 3 zeigen, daß die Gegenwart von Berylliumoxyd den Abbau des Eisenoxyds durch Kohlenoxyd und die dabei auftretenden Gleichgewichte in keiner Weise beeinflußt. Es ist gänzlich gleichgültig, wie groß der

Zusatz des Fremdoxyds ist. Es ist das im höchsten Maße auffällig, wenn man bedenkt, daß die Präparate in gleicher Weise wie die mit Magnesia gemischten hergestellt wurden, und daß bei dem einen derselben $Fe_2O_3 + 18\,BeO$ eine noch viel weitergehende Verteilung als bei dem Präparat $Fe_2O_3 + 11\,MgO$ bestand.

Tabelle 3a.

Beobachter: H. Willeke.

Temp. 800°. Abbau von $2\,Fe_2O_3 \cdot BeO$. Einwage 0,5020 g Fe_2O_3.

Nr.	Einwirkungsdauer in Stdn	Aufgegebene Menge CO cm³	Druck im Reaktionsrohr Anfang / Ende mm Hg	Analyse des Endgases CO_2 %	Analyse des Endgases CO %	Restsauerstoff im Bodenkörper %	Entzogene Menge O_2 cm³
1	48	9,1		100	—	29,2	4,6
2	24	9,6		100	—	28,1	4,9
3	24	11,1		74,30	25,70	27,2	4,1
4	23	18,3		74,24	25,76	25,8	6,8
5	24	16,7	konstant	74,00	26,00	25,1	6,2
6	48	51,5		35,81	64,19	22,9	9,2
7	24	31,0		34,87	65,13	21,5	5,4
8	20	46,3		34,67	65,33	19,5	8,0
9	23	47,7		34,70	65,30	17,3	8,3

Temp. 800°. Abbau von $Fe_2O_3 \cdot BeO$. Einwage 0,5006 g Fe_2O_3.

1	48	9,1		100	—	29,2	4,5
2	24	9,2		100	—	28,2	4,6
3	24	9,3		73,41	26,59	27,4	3,4
4	23	11,6		73,86	26,14	26,5	4,3
5	24	16,4	konstant	73,50	26,50	25,2	6,0
6	48	7,3		70,04	29,96	24,6	2,6
7	24	27,4		34,71	65,29	23,5	4,8
8	20	31,3		35,66	64,34	22,2	5,6
9	23	45,4		34,53	65,47	20,1	7,8

Tabelle 3b.

Beobachter: H. Willeke.

Temp. 800°. Abbau von $Fe_2O_3 \cdot 18\,BeO$. Einwage 0,4998 g Fe_2O_3.

1	48	9,2		100	—	29,1	4,6
2	24	12,3		100	—	28,8	6,2
3	24	10,6		72,60	27,40	27,1	3,9
4	23	7,1		72,62	27,38	26,5	2,6
5	24	19,5	konstant	73,41	26,59	24,8	7,2
6	48	7,0		61,40	38,60	24,4	2,2
7	20	29,4		35,36	64,64	23,1	5,2
8	24	31,0		34,87	65,13	21,8	5,4
9	23	54,9		33,82	66,18	19,4	9,3

Temp. 1000°.

$Fe_2O_3 \cdot BeO$ Sauerstoff im Bodenkörper 17,3%		$Fe_2O_3 \cdot BeO$ Sauerstoff im Bodenkörper 20,1%		$Fe_2O_3 \cdot 18\,BeO$ Sauerstoff im Bodenkörper 19,4%	
CO_2 %	CO %	CO_2 %	CO %	CO_2 %	CO %
29,69	70,31	29,02	70,98	29,25	70,75
29,46	70,54	29,35	70,65	29,58	70,42

Dieses Verhalten des Berylliumoxyds prädestiniert es zur Herstellung von Geräten, in denen man die Untersuchung der Eisengleichgewichte, ohne Störungen befürchten zu müssen, bei höheren

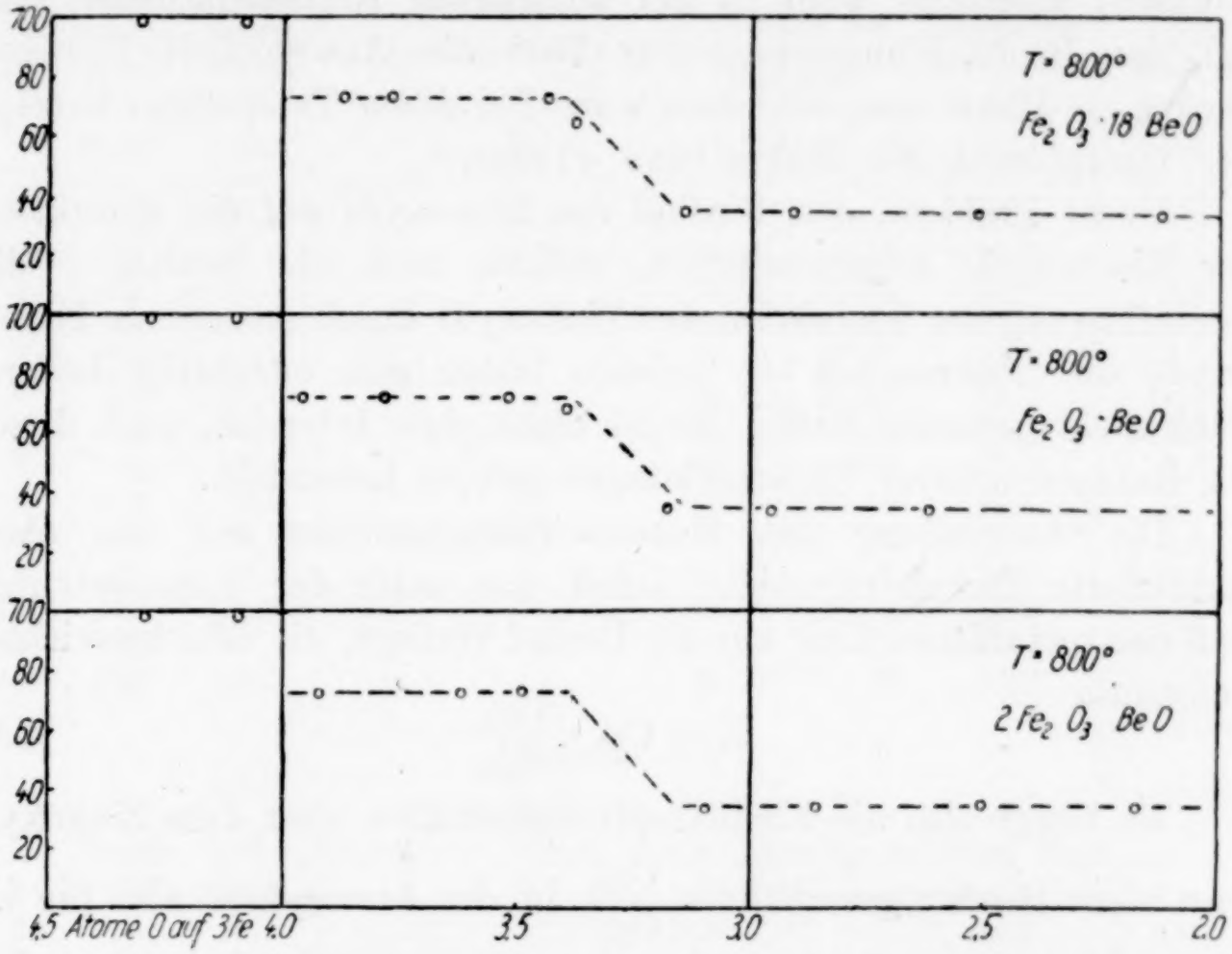


Fig. 3. Verlauf der Sauerstoffentziehung durch Kohlenmonoxyd bei Mischungen von Eisen- und Berylliumoxyd.

Temperaturen durchführen kann. Nur die Überschreitung der Flüchtigkeitsgrenze des Berylliumoxyds würde der Verwendung hinderlich sein.

Eisenoxydabbau in Gegenwart von Zinkoxyd.

Da im periodischen Systeme dem Magnesium das Zink nahesteht, haben wir auch dessen Oxyd als Zusatzoxyd verwendet und seinen Einfluß auf die Oxydations-Reduktionsgleichgewichte des Eisens studiert.

Das Zinkoxyd unterscheidet sich von den übrigen bei unseren Untersuchungen benutzten dadurch, daß es durch Kohlenoxyd nicht unbeeinflußt bleibt, sondern von ihm nach der Gleichung

$$ZnO + CO = Zn + CO_2$$

reduziert wird. Diese Nebenreaktionen haben wir auch bei unseren Versuchen feststellen können. Stets ist bei ihnen außer den Oxyden des Eisens Zinkoxyd mit reduziert worden, stets konnte an den

kühleren Stellen des Reaktionsrohres ein Ring grauen metallischen Zinkes beobachtet werden.

In der Gasatmosphäre ist also auch stets Zinkdampf vorhanden gewesen, allerdings wohl in nur so kleinen Konzentrationen, daß bei der Beobachtungstemperatur 700° die Anwesenheit flüssigen Zinkes als Phase ausgeschlossen war. Bei dieser Temperatur beträgt der Dampfdruck des Zinkes rund 40 mm.

Unser Problem, den Einfluß des Zinkoxyds auf die Reduktion der Eisenoxyde kennenzulernen, enthält noch ein zweites — die Beeinflussung der Reduktion des Zinkoxyds durch anwesende Eisenoxyde und Eisenmetall —, welches bisher eine endgültige Lösung noch nicht gefunden hatte. Es ist nicht ohne Interesse, auch dieses im Rahmen unserer Untersuchungen mit zu behandeln.

Die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf das oben formulierte Zinkgleichgewicht liefert uns unter der Voraussetzung, daß das metallische Zink nur als Dampf vorliegt, die Gleichgewichtskonstante

$$K = C_{Zn} \cdot \frac{C_{CO_2}}{C_{CO}} \cdot \qquad (A)$$

Es hängt also die Zinkdampfkonzentration über dem Zinkoxyd von dem Mischungsverhältnis $\frac{C_{CO_2}}{C_{CO}}$ in der Atmosphäre ab. Sie ist der Größe dieses Quotienten umgekehrt proportional.

Setzen wir dem Zinkoxyd flüssiges Zinkmetall als zweite Bodenphase zu, so stellt sich die der Dampftension des Metalles entsprechende Zinkkonzentration in der Gasphase ein und ein ganz bestimmtes Gleichgewichtsverhältnis der beiden gasförmigen Oxyde des Kohlenstoffes. Dieses ist, wenn das Zink nicht allzu unedel ist, experimentell bestimmbar. Kennen wir die Dampftension des Zinkes für eine bestimmte Temperatur und damit die zugehörige Zinkkonzentration und ermitteln wir das Gleichgewichtsverhältnis $CO_2 : CO$ über dem Physenpaare Zinkoxyd–Zinkmetall, so erhalten wir Kenntnis von dem Werte der Gleichgewichtskonstanten *K*.

Erzwingen wir in Abwesenheit flüssigen Zinkmetalles die Einstellung eines bestimmten Verhältnisses $CO_2 : CO$ über Zinkoxyd, indem wir Eisenoxyde, welche bestimmte heterogene Gleichgewichte liefern, mitreagieren lassen, so erhalten wir in der Atmosphäre eine bestimmte Zinkdampfkonzentration. Sie ist der Größe des sich über den Eisenoxyden einstellenden Quotienten umgekehrt proportional. Es ist ja stets

$$C_{Zn} = \frac{C_{CO_2}}{C_{CO}} \cdot \frac{1}{K} \cdot \qquad (B)$$

Tabelle 4a.

Beobachter: H. Willeke.

Temp. 700°. Abbau von $Fe_2O_3 \cdot ZnO$. Einwage 0,9994 g Fe_2O_3.

Nr.	Einwirkungsdauer in Stdn.	Aufgegebene Menge CO cm³	Druck im Reaktionsrohr Anfang / Ende mm Hg	Analyse des Endgases CO_2 %	Analyse des Endgases CO %	Restsauerstoff im Bodenkörper %	Entzogene Menge O_2 cm³
1	78	15,2		100	—	29,2	7,6
2	18	16,4		94,45	5,55	27,9	7,7
3	24	17,5		74,32	25,68	27,7	6,5
4	48	18,8		73,51	26,49	27,0	6,9
5	78	15,8		72,19	27,81	26,4	5,7
6	32	46,7		68,56	31,44	24,5	16,0
7	78	39,1	konstant	66,90	33,10	23,0	13,1
8	96	16,4		66,73	33,27	22,0	5,5
9	144	13,9		66,60	33,40	21,4	4,6
10	48	15,1		66,64	33,36	20,9	5,0
11	36	16,1		52,83	47,17	20,3	4,2
12	144	42,9		40,59	59,41	18,8	8,7
13	180	45,4		40,13	59,87	17,5	9,1
14	120	21,5		39,91	60,09	16,9	4,3

Tabelle 4b.

Beobachter: H. Willeke.

Temp. 700°. Abbau von $2Fe_2O_3 \cdot ZnO$. Einwage 0,9961 g Fe_2O_3.

1	78	16,4		100	—	29,4	8,8
2	18	19,1		100	—	28,6	9,6
3	24	17,8		75,29	24,71	27,7	6,7
4	48	39,4		66,74	33,26	—	—
5	78	19,8		65,90	34,10	—	—
6	32	36,5		55,20	44,80	—	—
7	78	31,6	konstant	40,17	59,83	—	—
8	76	15,2		40,37	59,63	—	—
9	144	22,5		39,70	60,30	—	—
10	48	41,0		41,24	58,76	—	—
11	36	40,4		40,22	59,78	—	—
12	30	40,9		40,33	59,67	—	—
13	144	40,1		40,57	59,43	—	—
14	180	40,0		40,41	59,59	—	—

Tabelle 4b′.

Beobachter: H. Willeke.

Temp. 700°. Abbau von $2Fe_2O_3 \cdot ZnO$. Einwage 0,5039 g Fe_2O_3.

1	72	20,8		100	—	29,9	10,4
2	54	15,1		73,50	26,50	26,8	5,6
3	78	16,2		68,58	31,42	25,9	5,6
4	78	7,5		67,03	32,97	24,9	2,5
5	72	15,8		67,00	33,00	23,7	5,3
6	78	7,5	konstant	65,69	34,31	22,6	2,5
7	24	35,7		42,13	57,87	21,4	7,5
8	78	23,7		40,05	59,95	20,3	4,8
9	78	17,1		39,50	60,50	18,8	3,4
10	78	23,1		39,84	60,16	17,6	4,6
11	72	14,4		40,18	59,82	16,7	2,9

Tabelle 4c.

Beobachter: H. Willeke.

Temp. 700°. Abbau von $Fe_2O_3 \cdot 10ZnO$. Einwage 0,9960 Fe_2O_3.

Nr.	Einwirkungsdauer in Stdn.	Aufgegebene Menge CO cm^3	Druck im Reaktionsrohr Anfang | Ende mm Hg	Analyse des Endgases CO_2 %	Analyse des Endgases CO %	Restsauerstoff im Bodenkörper %	Entzogene Menge O_2 cm^3
1	78	15,4		100	—	29,3	7,7
2	18	17,5		95,82	4,18	28,4	8,3
3	24	14,4		72,97	27,03	27,8	5,2
4	48	17,9		72,19	27,81	27,1	6,4
5	78	32,9		73,19	26,81	25,8	12,0
6	32	27,6		73,35	26,65	24,7	10,1
7	78	24,9	konstant	73,04	26,96	23,6	9,1
8	96	30,7		72,93	27,07	22,2	11,1
9	144	16,9		69,23	30,77	21,5	5,9
10	48	17,5		74,50	25,50	20,7	6,5
11	144	16,9		76,00	24,00	19,8	6,4
12	120	17,8		73,86	26,14	18,9	6,6
13	144	15,8		73,54	26,46	18,2	5,8

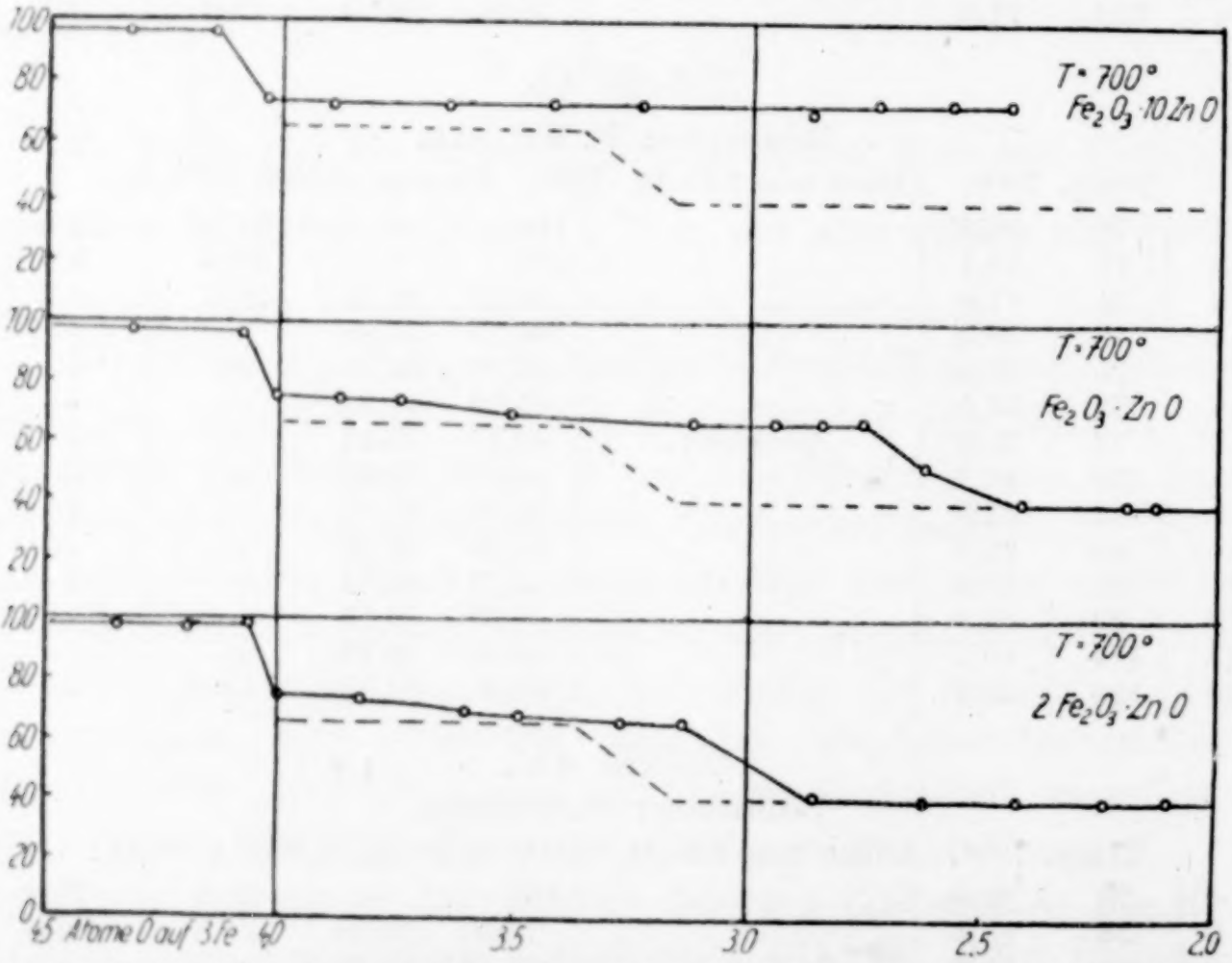


Fig. 4. Verlauf der Sauerstoffentziehung durch Kohlenmonoxyd bei Mischungen von Eisenoxyd mit Zinkoxyd.

Die Gleichung (B) enthält die ganze Theorie der Zinkoxydreduktion in Gegenwart von Eisenoxyden und metallischem Eisen.

Wie weit das Zinkoxyd mit den Eisenoxyden reagiert und zur Bildung zinkoxydhaltiger Bodenphasen Veranlassung gibt, läßt sich

aus den Versuchsergebnissen entnehmen, welche in den Tabellen 4a—4c zusammengestellt sind und noch besser aus der Fig. 4, welche sie übersichtlich zusammenfaßt.

Aus der Fig. 4 kann man erkennen, daß der dem Metalloxydgemisch durch Kohlenoxyd entzogene Sauerstoff nicht nur wie in den oben behandelten Fällen den Oxyden des Eisens entstammt. Auch ein kleiner Teil des Zinkoxyds ist reduziert worden. Infolgedessen geben die Abszissenwerte, welche die Differenz zwischen dem ursprünglich in dem Eisenoxyd enthaltenen und dem entzogenen Sauerstoff darstellen, nicht den in den Eisenphasen noch enthaltenen Sauerstoff wieder. Leider kennen wir die Menge des reduzierten Zinkoxyds nicht. Wir können daher die Abszissenwerte nicht verwenden, um uns über die Zusammensetzung der Bodenphasen zu orientieren.

Erkennbar ist weiter, daß die CO_2/CO-Gleichgewichte im mittleren Teile des Schaubildes oberhalb der Fe_3O_4-Wüstitgrenze verlaufen, sich ihr aber mit fortschreitender Reduktion nähern. Der Phasentheorie genügt die Annahme von Mischkristallen zwischen einem Zinkeisenspinell $ZnO \cdot Fe_2O_3$ und Eisenoxydoxydul Fe_3O_4. Bei der weiteren Reduktion gelangt man direkt auf die Wüstit-Metallgrenze, deren Lage durch Zinkoxyd nicht beeinflußt wird. Diesem heterogenen Gleichgewicht gegenüber verhält sich das Zinkoxyd genau so indifferent wie das Berylliumoxyd.

Die Reduktion des Zinkoxyds durch Kohlenoxyd zum Metall wird gehemmt, solange noch oxydische Eisenphasen zugegen sind. Am geringsten ist die Zinkdampfkonzentration, wenn Zinkeisenspinell bzw. dessen Mischkristalle mit Eisenoxydoxydul vorliegen, etwas höher wird sie an der Wüstit-Eisengrenze. Um gute Ausbeuten zu erhalten, muß das Eisen vollständig reduziert sein. Es darf auch der Oxoferrit keine wesentlichen Mengen von gelöstem Sauerstoff mehr enthalten. Es wird also das Zinkausbringen durch die heterogenen Gleichgewichte anwesender, in der Reduktion begriffener Eisenoxyde stark herabgedrückt.

Das Verhalten der Oxyde zweiwertiger Metalle, welche dem Eisenoxyd so innig wie möglich beigemischt wurden, kann also ein sehr verschiedenes sein. Im Mittelfelde unserer Abbildungen traten mehr oder minder starke Verschiebungen auf bei Gegenwart von MgO, MnO und ZnO, nur Berylliumoxyd zeigt keinen Einfluß. Wir wissen, daß die drei ersten der genannten Oxyde mit Eisenoxyd zu Spinellen zusammentreten können, welche mit dem Eisenoxydoxydul Mischkristalle bilden.

Die Wüstitphase wird nur beeinflußt durch Magnesia und Manganoxydul, nur diese verschieben die Wüstit-Metallgrenze. Zinkoxyd und Berylliumoxyd sind in dieser Beziehung indifferent. Die Ursache für das verschiedene Verhalten ist ohne weiteres zu verstehen. Der Hauptbestandteil des Wüstits ist ja das Eisenoxydul; dieses bildet kubische Kristalle vom gleichen Kristalltyp wie das Manganoxydul und das Magnesiumoxyd. Ferner haben die drei Oxyde nahe übereinstimmende Gitterkonstanten, so daß alle Vorbedingungen für eine weitgehende Mischkristallbildung gegeben sind. Je größer die Zumischung der Fremdoxyde zu dem Eisenoxydul, um so schwerer reduzierbar wird letzteres. Beryllium- und Zinkoxyd dagegen kristallisieren hexagonal, ihnen fehlt das Vermögen, mit Eisenoxydul Mischkristalle zu bilden, und so bleiben sie selbst bei allerfeinster Verteilung des Eisenoxyduls in ihnen indifferent.

Die verschiedenen Fragen, welche mit der Beeinflußbarkeit heterogener Gleichgewichte durch Mischkristallbildung im Zusammenhange stehen, werden wir in einer besonderen Arbeit behandeln.

Einfluß des Calciumoxydes.

Gänzlich anders liegen die Verhältnisse, welche bei Anwesenheit von Kalk bestehen. Wir begegnen hier einer großen Mannigfaltigkeit von Gleichgewichten, aber keiner Verschiebung der Wüstit-Metallgrenze infolge von Mischkristallbildung.

Das gesamte Beobachtungsmaterial, gewonnen an vier verschiedenen Mischungen von den angenäherten Zusammensetzungen $Fe_2O_3 + 10CaO$, $Fe_2O_3 + CaO$, $1{,}5\,Fe_2O_3 + CaO$ und $3\,Fe_2O_3 + CaO$ bei 900 und 1050° findet sich in der Tabelle 5a, 5b, 5c, 5d. Bei tieferen Temperaturen analoge Messungen durchzuführen, war nicht angängig, da wir bei ihnen unter der Kohlendioxyd enthaltenden Atmosphäre mit der Bildung von Calciumcarbonat und mit durch die Anwesenheit dieser Phase hervorgerufenen Komplikationen hätten rechnen müssen.

Tabelle 5a.

$Fe_2O_3 + 10CaO$. Beobachter: H. Franz.
Temp. 900°. Einwage 0,403 g Fe_2O_3. Aloskaschiffchen mit CaO.

Nr.	Einwirkungsdauer in Stdn.	Ladung von A mit CO cm³	Druck im Reaktionsrohr Anfang | Ende mm Hg	Analyse des Endgases CO_2%	Analyse des Endgases CO %	Entzogene Menge O_2 cm³	Restsauerstoff im Bodenkörper %
1	101	18,4	Druck während	35,4	64,6	3,4	29,2
2	147	18,1	der Reaktion	22,2	77,8	2,0	28,7
3	63	19,3	konstant	21,4	78,6	2,1	28,2

Tabelle 5a (Fortsetzung).

Nr.	Einwirkungsdauer in Stdn.	Ladung von A mit CO cm³	Druck im Reaktionsrohr Anfang mm Hg	Druck im Reaktionsrohr Ende mm Hg	Analyse des Endgases CO_2 %	Analyse des Endgases CO %	Entzogene Menge O_2 cm³	Restsauerstoff im Bodenkörper %
			Temp. 900°. Einwage 0,3159 g Fe_2O_3.					
1	98	15,1	Druck während		38,9	61,1	2,9	29,1
2	147	14,6	der Reaktion		21,9	78,1	1,6	28,6
3	63	14,5	konstant		20,4	79,6	1,5	27,8
			Temp. 900°. Einwage 0,4715 g Fe_2O_3.					
1	162	11,3			55,8	44,2	3,2	29,4
2	50	17,1			26,6	73,4	2,3	28,9
3	60	16,9			23,5	76,5	2,0	28,4
4	66	19,9			22,8	77,2	2,3	27,9
5	64	19,9	Druck während		23,2	76,8	2,3	27,4
6	95	11,3	der Reaktion		23,1	76,9	1,3	27,1
7	45	11,7	konstant		23,4	76,6	1,4	26,8
8	49	12,4			23,0	77,0	1,4	26,5
9	51	16,2			22,1	77,9	1,8	26,1
10	70	23,3			23,2	76,8	2,7	25,4
11	63	22,3	162,8	260,8	22,5	77,5	2,5	24,8
12	72	22,0	256,1	256,0	22,3	77,3	2,4	24,2
13	76	21,0	248,2	246,0	22,9	77,1	2,5	23,6
14	96	32,3	362,2	360,1	21,9	78,1	3,5	22,7
			Temp. 900°. Einwage 0,3671 g Fe_2O_3.					
1	22	3,8	56,5	56,5	90,0	10,0	1,7	29,6
2	40	10,5	138,8	138,7	37,2	62,8	2,0	29,1
3	48	39,4	462,3	462,4	22,2	77,8	4,4	27,8
4	51	16,9	211,2	211,0	23,0	77,0	1,9	27,3
5	65	62,9	702,7	702,0	22,1	77,9	5,4	25,2
6	145	63,3	703,0	702,0	21,9	78,1	7,0	23,0
7	64	64,0	710,6	707,6	21,8	78,2	7,0	20,6
8	48	64,5	715,7	712,7	21,6	78,4	7,0	18,0
9	51	62,0	687,0	683,7	22,2	77,8	6,9	15,4
10	42	63,9	704,5	703,0	21,4	78,6	6,7	12,6
11	119	65,3	722,2	717,3	20,7	79,3	6,8	9,6
12	47	64,8	720,2	714,2	20,8	79,2	6,7	6,4
13	50	59,3	707,0	698,4	9,9	90,1	2,9	5,0
			Temp. 900°. Einwage 0,4399 g Fe_2O_3.					
1	45	3,9			83,1	16,9	1,6	29,7
2	28	11,3			35,3	64,7	2,0	29,2
3	46	13,8	Druck während		24,0	76,0	1,7	28,9
4	45	13,8	der Reaktion		23,1	76,9	1,6	28,5
5	45	24,1	konstant		23,0	77,0	2,8	27,8
6	48	54,4			21,8	78,2	5,9	26,3
7	68	61,6			21,7	78,3	6,7	24,6
8	46	61,7	710,1	709,8	21,7	78,3	6,7	22,8
9	47	63,3	727,2	727,0	21,6	78,4	6,8	20,9
10	52	61,9	712,0	709,9	21,3	78,7	6,6	18,9
11	40	62,6	718,6	714,6	21,4	78,6	6,7	16,8
12	77	64,5	735,7	729,8	21,6	78,4	7,0	14,5
13	44	69,5	800,7	798,0	21,9	78,1	7,6	11,8

Tabelle 5b.

$Fe_2O_3 + CaO$. Beobachter: H. Franz.

Temp. 900°. Einwage 0,5077 g Fe_2O_3. Aloskaschiffchen mit CaO.

Nr.	Einwirkungsdauer in Stdn.	Ladung von A mit CO cm³	Druck im Reaktionsrohr Anfang mm Hg	Druck im Reaktionsrohr Ende mm Hg	Analyse des Endgases CO_2 %	Analyse des Endgases CO %	Entzogene Menge O_2 cm³	Restsauerstoff im Bodenkörper %
1	172	10,9			100,00	—	5,42	28,9
2	49	7,9			53,0	47,0	2,10	28,5
3	65	7,8			53,6	46,4	2,10	28,1
4	54	6,1			52,7	47,3	1,60	27,8
5	44	6,3			53,2	46,8	1,68	27,4
6	95	5,5			37,5	62,5	1,04	27,2
7	44	5,9	Druck während		37,3	62,7	1,10	27,0
8	49	6,1	der Reaktion		37,5	62,5	1,14	26,8
9	51	11,1	konstant		32,6	67,4	1,87	26,2
10	68	14,2			30,2	69,8	2,15	25,8
11	61	7,8			30,6	69,4	1,20	25,5
12	73	6,8			29,6	70,4	1,00	25,7
13	52	12,5			30,1	69,9	1,87	24,9
14	74	21,7			29,8	70,2	3,22	24,1

Temp. 900°. Einwage 0,3813 g Fe_2O_3.

1	22	7,5			100,00	—	3,76	29,1
2	39	13,7			53,1	46,9	3,62	28,1
3	48	12,5	Druck während		38,1	61,9	2,37	27,4
4	51	15,1	der Reaktion		32,7	67,3	2,47	26,7
5	67	63,7	konstant		29,3	70,7	9,34	23,9
6	145	64,0			28,8	71,2	9,22	20,9
7	64	64,5			27,1	72,9	8,72	17,9
8	48	68,4			21,8	78,2	7,47	15,1
9	58	61,9	683,0	680,0	21,6	78,4	6,69	12,4
10	42	63,1	694,2	693,0	21,1	78,9	6,66	9,6
11	118	60,4	640,9	636,8	21,4	78,6	6,85	6,7
12	47	64,9	720,5	720,0	19,8	80,2	6,41	3,6
13	47	63,4	698,0	686,0	11,4	88,6	3,62	1,7

Temp. 900°. Einwage 1,2066 g Fe_2O_3.

1	45	22,3			100,00	—	11,14	29,1
2	25	6,2			100,00	—	3,11	28,9
3	42	7,3			100,00	—	3,67	28,6
4	45	19,3			53,5	46,4	5,17	28,1
5	45	7,7			53,6	46,4	2,07	28,0
6	48	7,7			53,6	46,4	2,06	27,8
7	68	8,2	Druck während		53,5	46,5	2,20	27,6
8	46	8,3	der Reaktion		52,6	47,4	2,19	27,4
9	48	8,4	konstant		38,9	61,1	1,31	27,2
10	52	10,4			38,0	62,0	1,96	27,1
11	40	14,5			37,5	62,5	2,71	26,8
12	47	12,9			36,6	63,4	2,36	26,6
13	52	19,7			35,7	64,3	3,51	26,0
14	41	23,0			30,7	69,3	3,52	26,0
15	51	34,2			30,1	69,9	5,14	25,5

Tabelle 5c.

$1{,}5\,Fe_2O_3 + CaO$. Beobachter: H. Franz.

Temp. 900°. Einwage 0,3213 g Fe_2O_3. Aloskaschiffchen mit CaO.

Nr.	Einwirkungsdauer in Stdn.	Ladung von A mit CO cm³	Druck im Reaktionsrohr Anfang | Ende mm Hg	Analyse des Endgases CO_2 %	CO %	Entzogene Menge O_2 cm³	Restsauerstoff im Bodenkörper %
1	48	14,8		100,0	—	7,41	27,7
2	51	16,4		56,1	43,9	4,61	26,1
3	51	16,7		38,0	62,0	3,16	25,0
4	47	20,0		31,1	68,9	3,13	23,9
5	48	53,8	Druck während	30,3	69,7	8,15	20,7
6	51	68,0	der Reaktion	29,6	70,4	10,04	16,5
7	42	48,5	konstant	29,6	70,4	7,18	13,2
8	54	47,4		22,3	77,7	5,27	10,6
9	48	53,1		21,9	78,1	5,82	7,5
10	72	66,5		21,3	78,7	7,08	3,5
11	79	68,5	707,5 | 706,0	16,9	83,1	5,79	0,0
			Temp. 900°. Einwage 2,2816 g Fe_2O_3.				
1	48	64,8		100,0	—	3,24	28,6
2	25	33,8		100,0	—	1,69	27,8
3	41	40,8		58,8	41,2	11,99	27,3
4	51	27,3		54,0	46,0	7,39	26,9
5	40	45,0	Druck während	49,2	50,8	11,08	26,4
6	49	45,5	der Reaktion	36,6	63,4	8,32	26,0
7	49	27,1	konstant	37,2	62,8	5,05	25,8
8	45	58,5		36,1	63,9	10,57	25,2
9	56	27,1		33,5	66,5	4,55	26,0
10	48	53,7		30,2	69,8	8,11	24,6
11	60	69,3		30,2	69,8	10,46	24,0
			Temp. 900°. Einwage 3,0871 g Fe_2O_3.				
1	48	65,5		100,0	—	3,28	29,0
2	49	48,4		100,0	—	2,42	28,2
3	41	49,6		79,4	20,6	19,71	27,5
4	51	47,3		53,5	46,5	12,64	27,0
5	40	48,2	Druck während	52,7	47,3	12,69	26,6
6	49	47,0	der Reaktion	37,9	62,1	8,91	26,3
7	49	22,8	konstant	37,4	62,6	4,26	26,1
8	45	45,7		37,0	63,0	8,43	25,8
9	56	48,4		37,4	62,6	9,05	25,5
10	48	49,6		36,5	63,5	9,04	25,2
11	61	61,3		30,5	69,5	9,35	24,8

Tabelle 5d.

$3\,Fe_2O_3 + CaO$. Beobachter: H. Franz.

Temp. 900°. Einwage 0,5425 g Fe_2O_3. Aloskaschiffchen mit CaO.

1	160	10,9		99,0	1,00	5,39	29,04
2	74	9,4		99,0	1,00	4,64	28,14
3	65	8,6		79,33	20,67	3,41	27,46
4	54	6,9	Druck während	78,71	21,29	2,71	26,99
5	44	8,8	der Reaktion	79,29	20,71	3,47	26,27
6	95	6,0	konstant	78,50	21,50	2,37	25,77
7	44	6,2		72,82	27,18	2,35	25,32
8	49	6,2		62,77	37,23	1,95	24,89

Tabelle 5d (Fortsetzung).

Nr.	Einwirkungsdauer in Stdn.	Ladung von A mit CO cm³	Druck im Reaktionsrohr Anfang | Ende mm Hg	Analyse des Endgases CO_2 %	Co %	Entzogene Menge O_2 cm³	Restsauerstoff im Bodenkörper %
9	51	6,3		52,00	48,00	1,66	24,51
10	70	6,6		45,21	54,79	1,50	24,19
11	63	4,9	Druck während	39,66	60,34	0,97	24,00
12	70	5,0	der Reaktion	37,90	62,10	0,94	23,77
13	76	5,4	konstant	37,43	62,57	1,00	23,63
14	98	10,1		32,20	62,80	1,88	23,20
			Temp. 900°. Einwage 0,3263 g Fe_2O_3.				
1	20	5,9		100,00	—	2,95	29,16
2	39	39,3		65,60	34,40	12,90	24,84
3	48	41,1		29,92	70,08	6,15	22,60
4	73	11,3		30,58	69,42	1,69	21,95
5	67	57,1		29,78	70,22	6,76	18,57
6	145	57,5	Druck während	29,10	70,90	8,37	14,91
7	72	58,3	der Reaktion	29,52	70,48	8,60	10,82
8	48	58,1	konstant	29,17	70,83	8,47	6,43
9	51	55,4		20,50	79,50	5,68	3,18
10	42	13,8		22,72	77,28	1,56	2,23
11	119	13,6		22,87	77,13	1,55	1,32
12	47	14,6		21,61	78,39	1,58	0,40
13	48	13,3		19,92	80,08	1,33	0,00
			Temp. 900°. Einwage 1,6580 g Fe_2O_3.				
1	119	65,8		100,00	—	32,91	28,02
2	25	10,1		100,00	—	5,06	27,69
3	46	15,1		80,63	19,37	6,10	27,29
4	45	40,4		79,47	20,53	16,06	26,23
5	51	10,2		79,44	20,56	4,05	25,95
6	48	11,0		79,54	20,46	4,37	25,66
7	68	11,1	Druck während	79,13	20,87	4,41	25,37
8	47	15,5	der Reaktion	70,69	29,31	5,48	25,00
9	96	15,5	konstant	62,99	37,01	4,88	24,65
10	52	26,1		46,67	53,33	6,09	24,22
11	40	26,2		40,20	59,80	5,27	23,85
12	49	30,5		36,17	63,83	5,52	23,46
13	53	39,2		33,85	66,15	6,63	22,95
14	56	43,8		30,27	69,73	6,63	22,47
15	51	63,8		30,29	69,71	9,60	21,76

Tabelle 6.

Temp. 1050°. Beobachter: H. Franz.

a) $10CaO + Fe_2O_3$				b) $CaO + Fe_2O_3$				c) $CaO + 3Fe_2O_3$			
Restsauerstoff im Bodenkörper O_2 %	Analyse CO_2 %	Analyse CO %	Mittelwert der CO_2 %	Restsauerstoff im Bodenkörper O_2 %	Analyse CO_2 %	Analyse CO %	Mittelwert der CO_2 %	Restsauerstoff im Bodenkörper O_2 %	Analyse CO_2 %	Analyse CO %	Mittelwert der CO_2 %
10,66	21,09	78,91	—	24,95	25,69	74,31	—	21,22	26,57	73,47	—
—	20,2	79,80	20,75	—	26,03	73,97	26,05	—	26,89	73,11	26,93
—	20,97	79,02	—	—	26,42	73,58	—	—	27,35	72,65	—

Die Ergebnisse der Tabelle 5a, 5b, 5c, 5d bilden die Unterlage für die Fig. 5a und 5b, von denen wir bei der Erörterung der sehr

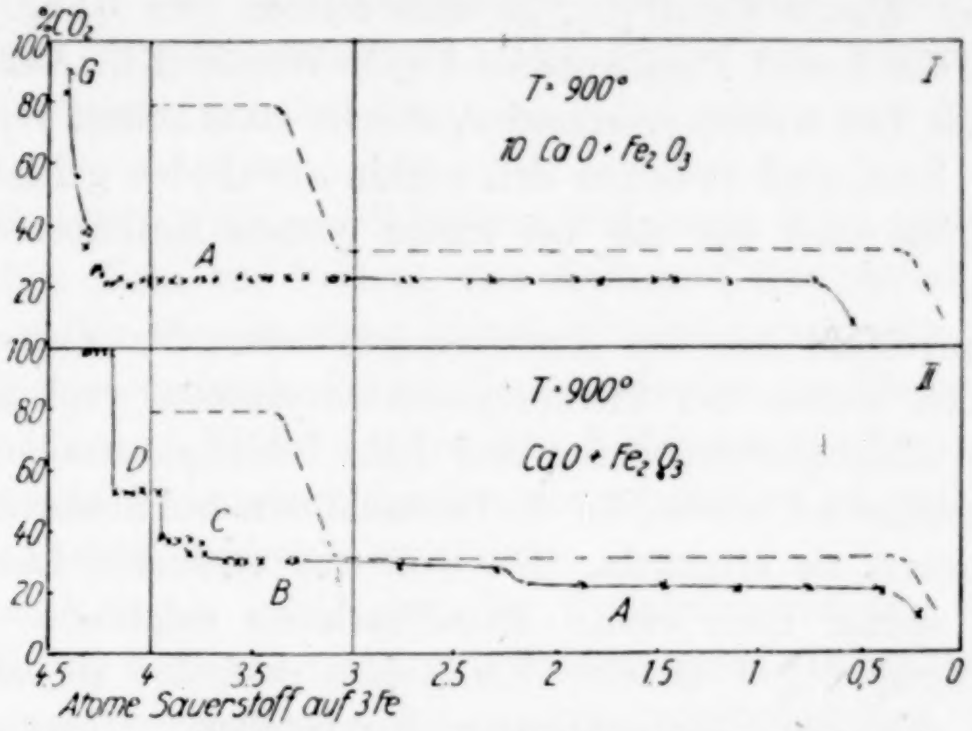


Fig. 5a. Verlauf der Sauerstoffentziehung durch Kohlenmonoxyd bei Mischungen von Eisenoxyd und Calciumoxyd.

mannigfaltigen Umsetzungen und Gleichgewichtslagen auszugehen haben.

Wir erkennen auf den ersten Blick einen Reichtum an heterogenen Gleichgewichten, von denen uns aus unseren früheren Unter-

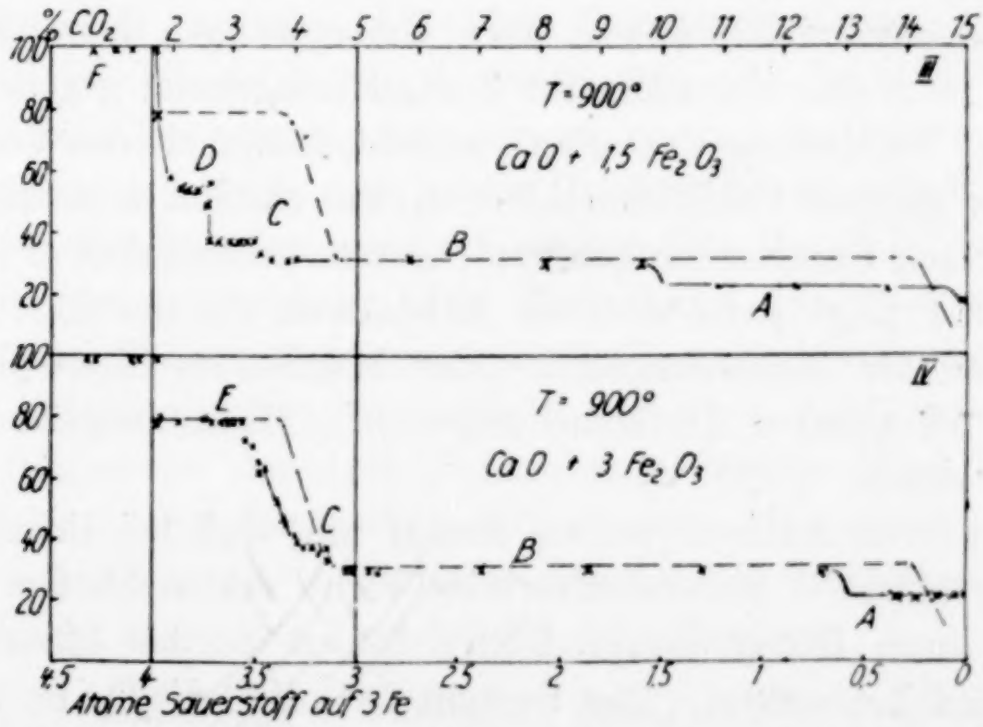


Fig. 5b. Verlauf der Sauerstoffentziehung durch Kohlenmonoxyd bei Mischungen von Eisenoxyd und Calciumoxyd.

suchungen nur die beim reduktiven Abbau des reinen Eisenoxyds auftretenden bekannt sind. In der Figur sind sie leicht zu erkennen, da die Abbaukurve des ungemischten Eisenoxyds zum Vergleiche

mit eingetragen ist. Wir erkennen in dem Diagramm für die drei letzten Mischungen das Auftreten des Gleichgewichtes für das Bodenkörperpaar Wüstit–Metall (B), in dem letzten (für $3Fe_2O_3 + CaO$) auch das des festen Phasenpaares Fe_3O_4–Wüstit (E). Außer diesen beiden sind drei weitere vorhanden, welche stets scharf reproduzierbar sind. Zwei sind zwischen den vorhin erwähnten gelegen, C und D, das dritte tritt uns nur bei einem großen Kalküberschuß entgegen (A).

Entsprechend unseren Ausführungen über das Auftreten von horizontalen Linien bei Vierkomponentensystemen (vgl. S. 3) sind jeder der Gleichgewichtsstufen drei feste Bodenphasen zuzuordnen. Unsere Aufgabe ist es nun, für die beobachteten drei Stufen die Bodenphasentripletts zu ermitteln. Die von uns versuchte Lösung wird vielleicht später noch einige Modifikationen erfahren. Bei dem gegenwärtigen Stand unserer Kenntnisse gestattet sie aber einen Einklang mit den Beobachtungen herzustellen. Untersuchungen, welche sich zur Feststellung der möglichen Verbindungen von CaO mit Fe_2O_3 der thermischen Analyse bedienten, sind die von S. Hilpert[1]) und E. Kohlmeyer und außerdem die neueren von R. B. Sosman[2]) und H. E. Mervin. Aus dem Schmelzfluß erhielten die ersteren die Ferrite $3CaO \cdot 2Fe_2O_3$ und $2CaO \cdot 3Fe_2O_3$, welche durch Schmelzpunktsmaxima charakterisiert sind. Außer diesen scheinen ihnen eisenoxydreiche, welche aber Umlagerungen beim Abkühlen erfahren, möglich. Trotzdem ihr Zustandsdiagramm gegen die Existenz einer Verbindung $CaO \cdot Fe_2O_3$ spricht, halten sie das Vorhandensein eines solchen Calciummetaferrits, wie sie ihn nennen, für gesichert. Nach Untersuchungen von Nacken kristallisiert er in langen Nadeln und zeigt ganz anderen Kristallbau als der in Oktaedern kristallisierende Magnesiumferrit oder Magnesium–Eisenspinell, auf den wir bei unseren Untersuchungen mit Magnesiazusätzen schon gestoßen waren.

Die beiden Autoren weisen darauf hin, daß bei ihrer Arbeitsmethode schwache Sauerstoffverluste nicht auszuschließen gewesen sind; in ihren Erstarrungsprodukten haben sie des öfteren Eisenoxydoxydul beobachtet. Das System CaO–FeO–Fe_2O_3 ist aber von ihnen nicht näher studiert worden.

R. B. Sosman und H. E. Mervin konnten von der Hilpert-Kohlmeyer'schen Verbindungen nur den Metaferrit $CaO \cdot Fe_2O_3$ be-

[1]) S. Hilpert u. E. Kohlmeyer, Ber. **42** (1900), 4581.

[2]) R. B. Sosman u. H. E. Mervin, Journ. Wash. Acad. of Sc. **6** (1916), 532.

stätigen. Neben ihn stellten sie einen weiteren Ferrit mit dem doppelten Kalkgehalt und der Formel $(2CaO)\cdot Fe_2O_3$ fest.

Wir wollen die Arbeitsergebnisse der beiden amerikanischen Forscher als gesichert annehmen. Das Fehlen von Untersuchungen über das System CaO–FeO–Fe_2O_3 aber hat uns unsere Arbeit sehr erschwert.

Die Reduktion der verschiedenen Präparate führt schließlich zu dem gleichen Ziele, zur Bildung von Kalk und Eisenmetall als Endprodukten. Der Weg zu ihnen aber kann sehr verschieden verlaufen. Er wird gewiesen durch die bei Versuchsbeginn im Überschuß vorhandenen Phasen. Er führt über eine Reihe von Stufen, von denen jede durch ein Bodenphasentriplett charakterisiert ist und einer bestimmten Sauerstofftension entspricht.

Am einfachsten spielt sich der Reduktionsvorgang bei einem Überschuß von Kalk ab; hier ist die Bodenphase CaO in allen Stadien des Abbaues vorhanden. Bei unserem kalkreichsten Präparat, $Fe_2O_3 + 10CaO$, ist vor Beginn der Reduktion außer dem Kalk nur die Ferritphase $(2CaO)\cdot Fe_2O_3$ zugegen. Die einsetzende Reduktion macht sich in dem Abbaudiagramm sehr bald durch einen mit dem Sauerstoffgehalt der Bodenkörper schnell verlaufenden Kohlendioxydabfall in den Gasgleichgewichten bemerkbar. In ununterbrochenem Zuge sinkt die Kohlendioxydkonzentration schon vor der Erreichung der Abszisse 4,0 (der Zusammensetzung Fe_3O_4 entsprechend) in Gebiete hinab, in denen man sich bei den Versuchen mit kalkfreien Eisenoxyden nur bewegt, wenn jeder Rest von Wüstit verschwunden ist, wenn man in die Oxoferritphase eingedrungen ist.

In der Tat konnten wir nach einiger Zeit Metall in den Reduktionsprodukten nachweisen. Die Einwirkung von Säuren auf das noch höhere Sauerstoffmengen als Fe_3O_4 enthaltende Reduktionsprodukt liefert reichlich Wasserstoff, der nach Kohlenwasserstoffen riecht. Die zweite der drei Bodenphasen, welche längs der tiefen Horizontale auftritt, ist carbidhaltiges Eisen, Oxoaustenit.[1])

An sich hätte die theoretische Möglichkeit bestanden, daß das Gleichgewicht längs der Horizontale der Gleichung

$$(2CaO)\cdot Fe_2O_3 + 3CO \rightleftarrows 2CaO + 2Fe + 3CO_2$$

entspricht, daß also der ursprünglich vorhandene Ferrit sich an ihm mit beteiligt. Dem widerspricht aber der beobachtete Verlauf. Die eben erörterte Möglichkeit hätte nur dann bestehen können,

[1]) R. Schenck, Z. anorg. u. allg. Chem. 167 (1927), 316.

wenn schon die allererste Portion Kohlenmonoxyd bis zu dem tiefen Kohlendioxydwerte aufoxydiert worden wäre, wenn die Horizontale sofort eingesetzt hätte (vgl. hierzu Fig. 5a, I). Demnach ist an Stelle der ursprünglichen Ferritphase eine neue, von zunächst noch unbekannter Natur, getreten; wir wissen, daß an ihr FeO in irgendeiner Form beteiligt sein muß; was sie aber darstellt, müssen wir aus den Beobachtungen abzuleiten suchen; vorläufig wollen wir sie X nennen. Die drei unter der Gasatmosphäre beständigen Bodenphasen wären also CaO, X und Metall (Oxoaustenit).

Danach wären die Phasen Metall und Ferrit $(2CaO)\,Fe_2O_3$ miteinander nicht verträglich.

Zunächst bedarf die Tatsache, daß in der metallischen Phase Carbid enthalten ist, noch einer kurzen Besprechung. Man wird verlangen, daß im Falle einer Carbidbildung eine Druck- bzw. Volumverminderung in der Gasphase erfolgt, da Kohlenstoff in die Bodenkörper geht. Eine meßbare Druckänderung, auf welche wir stets geachtet haben, konnte aber nicht beobachtet werden.

Schon an einer anderen Stelle[1]) hat der eine von uns darauf aufmerksam gemacht, daß die Druckänderung unter unseren Versuchsbedingungen nur verschwindend klein ausfallen kann. Selbst wenn die Reduktion direkt Carbid liefern würde, entsprechend

$$3\,(2CaO)\cdot Fe_2O_3 + 13CO \longrightarrow 6CaO + 2Fe_3C + 11CO_2,$$

würde das Druckverhältnis zwischen dem Anfangs- und dem Endzustande völliger Umsetzung $13:11 = 1{,}19:1$ sein, während es bei der vollständigen Umsetzung

$$6Fe + 4CO \longrightarrow 2Fe_3C + 2CO_2 \qquad 2:1,$$

und bei

$$6FeO + 10CO \longrightarrow 2Fe_3C + 8CO_2 \quad 1{,}25:1 \text{ ist.}$$

Nun wird aber bei der Reduktion des Kalkferrits das Kohlenoxyd nur zu einem kleinen Teil in Kohlendioxyd übergeführt, dazu ist dieses im wesentlichen ein Produkt der isobar verlaufenden Reduktion

$$(2CaO\cdot)\,Fe_2O_3 + 3CO \longrightarrow 2CaO + 2Fe + 3CO_2,$$

und erst in allerletzter Linie das einer ganz geringen Carbidbildung.

Die Betrachtungen über die Natur der Phase X haben von dem Verlauf der Reduktionskurve vor Erreichung der Horizontale auszugehen. Er ist durch zahlreiche und gut reproduzierbare Versuche festgelegt, er zeigt, daß nicht sofort Metallbildung einsetzt, sondern

[1]) R. Schenck, Deutsche Forschung (Verlag der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft) Heft 3, S. 43 (1929).

daß sich eine Phase, welche Oxydul in irgendeiner Form enthält, zunächst ausbildet.

Ist das der Fall, so muß, solange der Ausgangsferrit noch als Phase vorhanden ist, ein erstes Bodenphasentriplett mit charakteristischem Kohlendioxydgehalt bzw. definierter Sauerstofftension vorhanden sein mit den Bodenphasen

$$CaO,\ [(2CaO)\cdot Fe_2O_3],\ X.$$

Ihm muß, das zeigt der Kurvenverlauf, eine CO_2-Konzentration von mindestens 90% CO_2 entsprechen. Genau können wir die Lage der zugehörigen oberen Horizontale noch nicht angeben, dazu bedarf es neuer Messungen, am besten an einem Präparat von der möglichst genauen Zusammensetzung des Ferrits $(2CaO\cdot)\,Fe_2O_3$. Bei einem solchen ist zu erwarten, daß man am Anfange mehrere Punkte der gesuchten Horizontale beobachten kann. Wir wollen sie einstweilen als Horizontale *G* bezeichnen.

Die absteigende Kurve, welche das Ende von *G* und den Anfang von A miteinander verknüpft, entspricht der Koexistenz der beiden Bodenphasen CaO und X. Bestände X aus einer Verbindung von fester stöchiometrischer Zusammensetzung, so würde genannte Verbindungslinie eine senkrechte Gerade sein müssen. Das ist sie aber keineswegs, sie besitzt einen veränderlichen Sauerstoffgehalt, so daß wir X als eine Lösungsphase ansprechen müssen, welche am Ende von *G* wesentlich sauerstoffreicher ist als bei dem Eintritt in die Horizontale A. Der Bereich von X liegt zwischen den Sauerstoffabszissen 4,41 und 4,17 (auf 3 Atome Eisen bezogen). Der Anteil an Eisenoxyden in ihr ist sauerstoffreicher als im Eisenoxydoxydul mit der Abszisse 4,0. In X ist also das Verhältnis $Fe_2O_3 : FeO > 1:1$; am Ende von $G = 7:1$, am Anfang von $A = 1{,}9:1$. Über den Kalkgehalt der Phase läßt sich hier noch nichts aussagen, darüber können uns nur Präparate mit einem Überschuß von Eisenoxyd Aufschluß geben.

Wir sehen zu, ob uns die Reduktion von Calciummetaferrit, $CaO\cdot Fe_2O_3$, die gewünschte Auskunft über Phase X liefert (vgl. Fig. 5a, II). Auf einer längeren Strecke bekommen wir zunächst fast reines Kohlendioxyd. Bei der Sauerstoffabszisse 4,17 (Verhältnis $Fe_2O_3 : FeO = 1{,}9:1$) beobachten wir einen fast senkrechten Absturz der Abbaulinie bis zur Horizontale D; nach kurzer weiterer Sauerstoffentziehung bis Abszisse 3,9 erfolgt ein neuer Sprung bis zur Stufe C, welche bei Abszisse 3,7 zu Ende ist. Es folgt die Hori-

zontale B, welche mit der Wüstit-Metallhorizontalen identisch ist, längs deren also diese beiden Phasen nebeneinander auftreten. Und schließlich kommt es in der Nähe von Abszisse 3,5 zu einem letzten Sprunge, dann ist der Wüstit verschwunden. Die erreichte Endhorizontale liegt in nächster Nähe von Horizontale A. Metall- und Kalkphase sind natürlich dabei vorhanden. Die dritte Phase ist auch hier X.

Die vier Stufen A, B, C und D sind auch bei dem Präparat $1{,}5\,Fe_2O_3 + CaO$ (vgl. Fig. 5b, III) zu beobachten. Infolgedessen wollen wir die an ihm gemachten Erfahrungen bei der Erörterung sofort mit berücksichtigen. Zunächst haben wir nach der Natur der längs Horizontale D bestehenden Phasen zu fragen. Welche Phasen bilden sich bei der Reduktion von Calciummetaferrit oder von einer Mischung von 0,5 Mol Fe_2O_3 mit 1 Mol Metaferrit, $CaOFe_2O_3$?

Ohne eine genauere Kenntnis der im System CaO–FeO–Fe_2O_3 möglichen Phasen wird man geneigt sein, die Reduktion des Metaferrits in der folgenden Weise zu formulieren:

$$2\,(CaO \cdot Fe_2O_3) + CO \longrightarrow (2CaO)\,Fe_2O_3 + 2FeO + CO_2.$$

Sieht man das Eisenoxydul als Hauptrepräsentanten des Wüstits an, so hätte man Wüstit und den basischen Ferrit von Sosman und Mervin als primäre Reduktionsprodukte zu erwarten. Es wären das die Phasen, welche mit der Ausgangsphase Metaferrit unter einer Atmosphäre von 100% Kohlendioxyd koexistieren. Ist die gemachte Annahme richtig, so muß beim Abbrechen dieser höchstgelegenen Horizontale im Bodenkörper das Verhältnis $FeO : Fe_2O_3 = 2:1$ sein und der Sauerstoffabszisse 3,75 entsprechen. Ihr Endprodukt liegt aber bei der sehr viel höheren Sauerstoffabszisse 4,17 und dem Verhältnis $FeO : Fe_2O_3 = 1:1{,}9$; demnach sind die beiden angenommenen Phasen nicht die primären. Besonders bedeutungsvoll ist dabei, daß bei der erwarteten Abszisse 3,75 wieder ein Sprung liegt, welcher auf die Horizontale B führt, bei welcher Wüstit in Metall überzugehen beginnt. Erst dort ist die formulierte Reaktion abgelaufen.

Wir haben also mit Zwischenphasen zu rechnen, deren Gesamtsauerstoffgehalt höher ist als von basischem Ferrit und Wüstit zusammengenommen. Auf der Suche nach ihnen helfen uns die Beobachtungen an dem Präparate $1{,}5\,Fe_2O_3 + CaO$ bzw. $0{,}5\,Fe_2O_3 + CaO \cdot Fe_2O_3$. Hier ist die oberste Horizontale bei der Sauerstoffabszisse 4,0, dem

Verhältnis $FeO : Fe_2O_3 = 1:1$ zu Ende. Dieser Bedingung würde die Reduktionsgleichung

$$Fe_2O_3 + 2\,(CaO \cdot Fe_2O_3) + CO \longrightarrow 2CaO + 2Fe_3O_4 + CO_2$$

genügen. Eisenoxydoxydul kann unter den Phasen nicht anwesend sein, weil die Stufe D, zu welcher wir unmittelbar gelangen, bei einer Kohlendioxydkonzentration liegt, unter der die Fe_3O_4-Phase verschwindet und in Wüstit übergeht. Auch Calciumoxyd ist nach unseren Erfahrungen an dem kalkreichsten Präparate als primäres Produkt unwahrscheinlich. So bleibt kaum etwas anderes übrig als anzunehmen, daß beim Abbrechen der Anfangshorizontalen eine neue, gleichzeitig CaO–FeO und Fe_2O_3 enthaltende Phase vorliegt.

Die Annahme eines gemischten Ferrits, $(CaO \cdot FeO)\,Fe_2O_3$ oder $CaO \cdot Fe_3O_4$ würde sich mit allen Beobachtungen gut vertragen und es würde auch die Existenz einer so zusammengesetzten Verbindung durchaus verständlich sein. Ein Vergleich zwischen ihr und dem basischen Ferrit $(2CaO)\,Fe_2O_3$ von Sosman und Mervin zeigt, daß beide dem gleichen Typ angehören, in dem gemischten Ferrit ist 1 Mol Kalk durch Eisenoxydul ersetzt.

Wir haben also zu formulieren:

$$Fe_2O_3 + 2\,(CaO \cdot Fe_2O_3) + CO \rightleftarrows 2\,[CaO \cdot Fe_3O_4] + CO_2.$$

Dieses Bodenphasentriplett würde bei Beginn der Reduktion des Präparates $1{,}5\,Fe_2O_3 + CaO$ bestehen; bei Ablauf der Umsetzung würde als einzige feste Phase der neue gemischte Ferrit übrigbleiben. Seine Anwesenheit haben wir auch bei der Reduktion des Metaferrits $CaO \cdot Fe_2O_3$ anzunehmen. Wenn wir das tun, so ist dessen Reduktion zu schreiben

$$4\,(CaO \cdot Fe_2O_3) + CO \rightleftarrows (2CaO)Fe_2O_3 + 2(CaO \cdot Fe_3O_4) + CO_2.$$

Die Reduktionsprodukte auf der rechten Seite enthalten Oxydul und Oxyd im Verhältnis $FeO : Fe_2O_3 = 2:3$, der Sauerstoffabszisse 4,125 entsprechend. Der Wert 4,17, bei dem die Horizontale D beginnt, liegt also in allernächster Nähe des Punktes, welchen wir bei Gültigkeit unserer Hypothese erwarten müssen.

Die weitere Verfolgung des Reduktionsschicksales der beiden Präparate gestattet uns, den Reduktionsverlauf des Ferrits $CaO \cdot Fe_3O_4$ mit dem der Ferritmischung $[2CaO \cdot Fe_2O_3] + 2\,[CaO \cdot Fe_3O_4]$ zu vergleichen und daraus Weiteres über die Natur der Reduktionsstufen herzuleiten.

Die Reduktion des Ferrits $CaO \cdot Fe_3O_4$ verläuft, ehe die Gleichgewichtshorizontale D erreicht wird, längs einer unter steilem Winkel

zwischen den Abszissen 4,0 und 3,9 abfallenden Linie. Die Reduktionsgleichung vermögen wir kaum anders anzunehmen, als

$$2[CaO \cdot Fe_3O_4] + CO \longrightarrow (2CaO)\, Fe_2O_3 + 4FeO + CO_2.$$

Nach ihr sollte man als Phasen basischen Ferrit und Wüstit erwarten. Würde deren Bildung aus dem Ferrite $CaO \cdot Fe_3O_4$ primär erfolgen, so müßte der Sprung bei 4,0 senkrecht verlaufen und D bei Abszisse 4,0 einsetzen.

Der schräge Abfall ist nur zu verstehen, wenn die beiden Molekülarten der rechten Seite miteinander eine Lösungsphase bilden können; daß solches möglich ist, haben wir schon früher bei der Reduktion des basischen Ferrits gesehen.

$$(2CaO)\, Fe_2O_3 + CO \longrightarrow 2CaO + 2FeO + CO_2.$$

Basischer Ferrit und Oxydul vereinigen sich zu der Lösungsphase X, der wir bei der Reduktion des Ferrits $CaO \cdot Fe_3O_4$ demnach wieder begegnen.

Die ternäre Lösungsphase X, die sich aus CaO, FeO und Fe_2O_3 aufbaut, spielt beim reduktiven Abbau kalkhaltiger Eisenoxyde offenbar eine ganz besondere Rolle. Ihre Zusammensetzung ist nur dann definiert, wenn sie mit zwei anderen Bodenphasen im Gleichgewichte steht und hängt natürlich von deren Art und Kombination ab. So verlangt es ja die Phasenregel. Wir lernten sie früher kennen in den Tripletts

G) X, CaO, $(2CaO \cdot Fe_2O_3)$ und
A) X, CaO, Fe

beim Eintritt in D haben wir das Triplett X, $(CaO \cdot Fe_3O_4)$, $[(2CaO) \cdot Fe_2O_3]$. Die Zusammensetzung des Phasenpaares $X + CaO \cdot Fe_3O_4$ liegt bei der Sauerstoffabszisse 3,90 und entspricht einer Mischung $10\,CaO$, $12\,FeO$, $9\,Fe_2O_3$.

Der Eintritt in D von dem Metaferrit $CaO \cdot Fe_2O_3$ aus erfolgt mit den beiden Phasen $CaO \cdot Fe_3O_4$ und $(2CaO \cdot Fe_2O_3)$; X bildet sich erst während der weiteren Reduktion aus. Der Eintritt liegt bei Abszisse 4,17, wie wir oben sahen — dem Mischungsverhältnis von 1 Mol basischem Ferrit mit 2 Mol der Verbindung $CaO \cdot Fe_3O_4$ entsprechend. Beim Fortschreiten des Sauerstoffabbaus längs D verschwindet allmählich letztere; am Schlusse der Horizontale bei der Sauerstoffabszisse 3,95 sind nur noch X und basischer Ferrit übrig. Die Zusammensetzungssumme der beiden Phasenpaare in Präparat II (Fig. 5a, II) beträgt dort 10 CaO, 7,33 FeO, 6,33 Fe_2O_3.

Die Zusammensetzungssumme der beiden gleichen Phasen, ausgehend vom Präparat III 1,5 Fe_2O_3 + CaO (Fig. 5b, III), ebenfalls am Schlusse von D (Abszisse 3,77), ist 10 CaO, 14,8 FeO, 7,6 Fe_2O_3. Präparat II und III unterscheiden sich nur durch die Mengen, in denen die beiden Phasen, basischer Ferrit und X, miteinander gemischt sind. Die Calciumoxydmenge in II steht, auf die gleiche Eisenmenge bezogen, zu der in III im Verhältnis 3 : 2. Wir können annehmen, daß der überschüssige Kalk in II völlig in Form von basischem Ferrit vorliegt.

Auf C bleiben X-Phase und basischer Ferrit bestehen, zu ihnen tritt als dritte der Wüstit, noch eine Lösungsphase, wenn auch eine binäre. Durch die fortschreitende Reduktion nimmt ja die Menge des Eisenoxyduls ständig zu.

Es wäre einfach, die Zusammensetzung der X-Phase längs D und C zu berechnen. Wir wollen damit aber warten, weil eine eingehende Untersuchung über die Grenzen der ternären Lösungsphase eine Sache für sich ist, welche besser in einer besonderen Abhandlung erörtert wird. Zudem würde sie noch weitere Messungen, auch bei anderen Temperaturen, erforderlich machen.

Nur darauf sei schon an dieser Stelle aufmerksam gemacht, daß Gasgleichgewichtsmessungen für die Festlegung der Zustandsdiagramme auch ternärer Systeme (hier des Systems CaO–FeO–Fe_2O_3) ebenso brauchbar sind, wie die Aufnahme von Abkühlungskurven. Wir werden später auf diesen Gegenstand zurückkommen.

Am Ende von C ist auch der basische Ferrit verschwunden, nur die beiden Lösungsphasen Wüstit und X sind noch übrig; beide vermehren bei der Behandlung mit Kohlenoxyd ihren FeO-Gehalt noch ein wenig, bis der Wüstit mit der Metall-(Oxoaustenit)-Phase ins Gleichgewicht B kommt; von da ab liefert die Sauerstoffentziehung Metall. Die X-Phase bleibt dabei zunächst unberührt, bis die Wüstitphase wegreduziert ist. X ist die letzte oxydhaltige Phase, welche bei der Reduktion Calciumoxyd und Metall liefert. Mit diesen beiden Endphasen stellt sie sich in das Gleichgewicht A.

Bei großem Überschuß von Eisenoxyd im Ausgangspräparat verschwindet Stufe D (vgl. Präparat $3Fe_2O_3 + CaO$). Offenbar tritt dann an die Stelle des Ferrits $CaO \cdot Fe_3O_4$ das Eisenoxydoxydul Fe_3O_4 selbst. Es stellt sich mit Wüstit ins Gleichgewicht bei E (vgl. Fig. 5b, IV) und wird begleitet von dem Ferrit $(2CaO) \cdot Fe_2O_3$, welcher unberührt bleibt, bis bei der Reduktion das Oxyduloxyd verschwunden ist und der Wüstit seine FeO-Konzentration so weit

erhöht hat, daß die Gleichgewichtseinstellung mit X auf der Horizontale C eintreten kann. Von da an läuft die Restreaktion in der bekannten Weise über B und A zu Metall und Kalk.

Noch einmal seien die Bodenphasentripletts und die zugehörigen CO_2-Konzentrationen der Gleichgewichtsatmosphäre für die einzelnen Stufen zusammengestellt (bei 900°).

F)	$CaO \cdot Fe_2O_3$,	$CaO \cdot Fe_3O_4$,	$(2CaO)Fe_2O_3$	100 % CO_2
E)	Fe_3O_4 ,	Wüstit ,	$(2CaO)Fe_2O_3$	79,2 „ „
D)	X ,	$CaO \cdot Fe_3O_4$,	$(2CaO)Fe_2O_3$	53,3 „ „
C)	X ,	Wüstit ,	$(2CaO)Fe_2O_3$	37,3 „ „
B)	X ,	Wüstit ,	Metall	30,2 „ „
A)	X ,	CaO ,	Metall	21,7 „ „

Dazu kommt noch

G)	X ,	CaO ,	$(2CaO)Fe_2O$	über 90 % CO_2

dessen Atmosphärenzusammensetzung noch nicht genau festgestellt wurde.

Die Zusammenhänge der Phasenkombinationen, welche auf dem Reduktionswege durchlaufen werden, geben die folgenden schematischen Bilder:

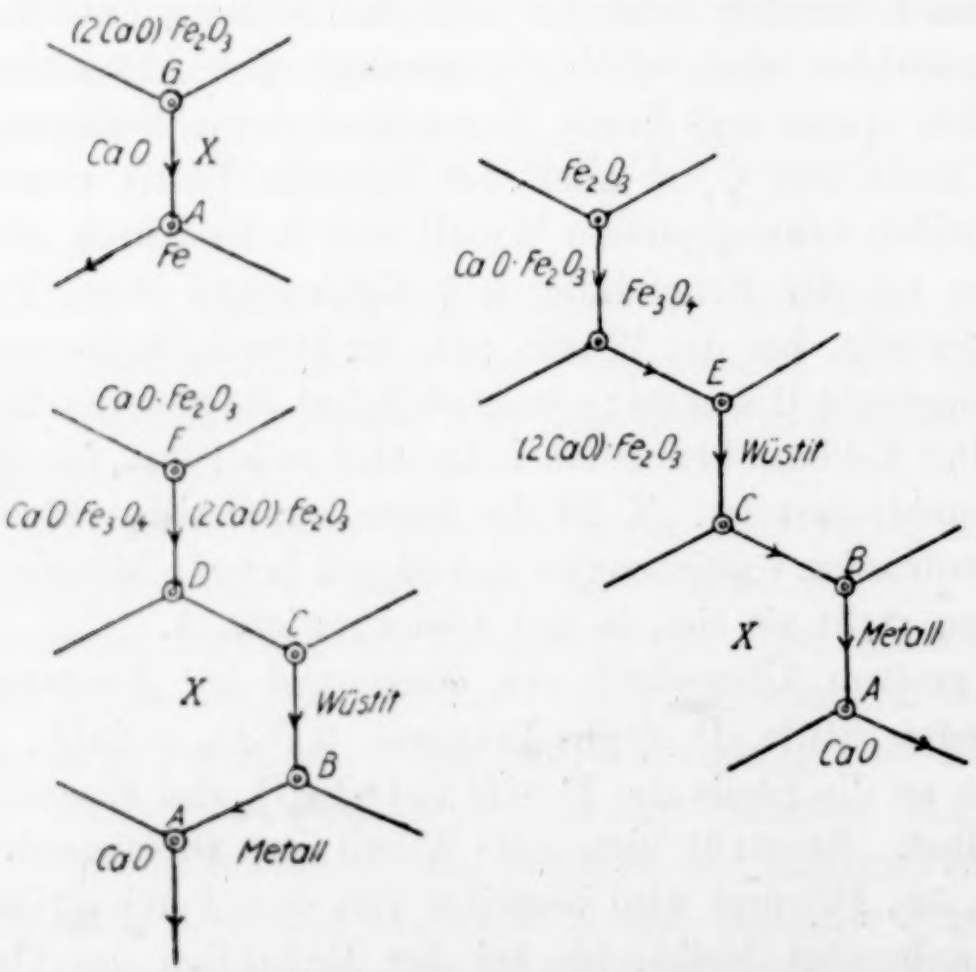


Fig. 6. Schematischer Verlauf der Reduktion des Eisenoxydes in Gegenwart verschieden großer Kalkmengen.

Aus ihnen ist zu entnehmen, welche Bodenphasen miteinander verträglich sind und welche sich ausschließen. Diese Form der Darstellung scheint uns bei komplizierten Reaktionsverläufen für die Verständigung recht brauchbar zu sein.

Unsere Betrachtungen gelten selbstverständlich nur für die Temperatur 900°. Leider ist bei tieferen Temperaturen die Untersuchung wegen des Auftretens der Calciumcarbonatphase wenig übersichtlich. An sich würde das tiefere Gebiet wegen der Feststellung des Beständigkeitsgebietes X Interesse haben. Man muß erwarten, bei dieser Lösungsphase ein ternäres Eutektikum auftreten zu sehen. Bei der Unterschreitung der dazugehörigen Temperatur nimmt die Zahl der möglichen Bodenphasentripletts infolge Verschwindens von X erheblich ab.

C und D schmelzen zusammen zu einem neuen Triplett C′ mit den Phasen $CaO \cdot Fe_3O_4$, $(2CaO)Fe_2O_3$, Wüstit, ferner werden möglich die Kombinationen B′) $(2CaO) \cdot Fe_2O_3$, Wüstit, Metall und A′) $(2CaO)Fe_2O_3$, CaO. Metall. E und F bleiben bestehen.

Über die Erweiterung des X-Gebietes bei oberhalb 900° gelegenen Temperaturen haben neue Versuche Auskunft zu geben. Es wäre wünschenswert, daß die so erhaltenen Ergebnisse durch ein Studium des ternären Systems $CaO–FeO–Fe_2O_3$ nach den gebräuchlichen phasentheoretischen Methoden nachgeprüft würden, handelt es sich doch um Systeme, welche wegen ihrer engen Beziehungen zu den Vorgängen in der Thomasbirne und beim basischen Martinprozeß außer ihrer wissenschaftlichen auch eine große praktische Bedeutung besitzen.

Der Einfluß von Aluminiumoxyd.

Wesentlich einfachere Verhältnisse als bei den kalkhaltigen Systemen treffen wir bei den Aluminiumoxyd enthaltenden an. Bei 800° und bei 900° haben wir den reduktiven Abbau der Mischungen $10\,Al_2O_3 + Fe_2O_3$, $3\,Al_2O_3 + Fe_2O_3$ und $Al_2O_3 + 1{,}5\,Fe_2O_3$ durchgeführt. Zunächst teilen wir in den Tabellen 7a, 7b, 7c die erhaltenen Versuchsergebnisse mit. Ihre graphische Darstellung zeigen die Fig. 7 und 8.

Die Erscheinungen bei der Reduktion von Eisenoxyd–Aluminiumoxydmischungen werden beherrscht durch zwei Momente, die Mischkristallbildung zwischen den beiden isomorphen Oxyden und die Fähigkeit des Eisenoxyduls mit dem Aluminiumoxyd zu einer spinellartigen Verbindung, $FeO \cdot Al_2O_3$, zusammenzutreten, welche mit Eisenoxydoxydul, Fe_3O_4, ihrerseits Mischkristalle bildet.

Tabelle 7a.

$10\,Al_2O_3 + Fe_2O_3$. Beobachter: H. Franz.
Temp. 900°. Einwage 0,3134 g Fe_2O_3. Aloskaschiffchen mit Al_2O_3.

Nr.	Einwirkungsdauer in Stdn.	Ladung von A mit CO cm³	Druck im Reaktionsrohr Anfang mm Hg	Druck im Reaktionsrohr Ende mm Hg	Analyse des Endgases CO_2 %	Analyse des Endgases CO %	Entzogene Menge O_2 cm³	Restsauerstoff im Bodenkörper %
1	77	20,3	260,7		70,8	29,2	7,2	27,49
2	45	16,3	218,9	217,9	13,32	86,68	1,09	27,12
3	144	11,0	149		11,31	88,69	0,62	26,91
4	46	18,2	184		7,9	92,1	0,72	26,73
5	42	14,6	196		6,38	93,62	0,47	26,50
6	72	14,7	194,2		6,6	93,4	0,49	26,37
7	52	14,8	196,4		6,43	93,57	0,47	26,19
8	140	21,4	276,8		6,93	93,07	0,74	25,92
9	47	35,0	433,7	432,1	5,38	94,62	0,94	25,59
10	50	60,0	755	754	4,73	95,27	1,42	25,08
			Temp. 900°. Einwage 0,2702 g Fe_2O_3.					
1	111	6,3	87,7		100	—	3,14	28,87
2	41	5,6	79,2		96,23	3,76	2,71	27,83
3	74	4,2	51,3		52,85	47,15	1,1	27,39
4	43	4,4	54,8		21,39	78,61	0,47	27,19
5	46	5,9	82,3		11,58	88,42	0,34	27,07
6	48	10,5	138		8,1	91,9	0,42	26,89
7	49	11,3	147,3		7,5	92,5	0,40	26,72
8	47	14,0	178,5		6,84	93,16	0,48	26,53
9	72	23,9	300		6,25	93,75	0,75	26,21
10	45	23,5	301,1		5,29	94,71	0,62	25,95
11	48	34,3	421,5		5,81	94,19	0,99	25,54
12	118	57,1	656,2		4,37	95,63	1,25	25,00
13	45	61,8	701,7		3,63	96,37	1,12	24,54
			Temp. 900°. Einwage 0,2094 g Fe_2O_3.					
1	68	8,6	113,9		100	—	4,3	27,94
2	200	3,5	50,4		63,45	36,55	1,11	27,39
3	96	7,6	104,4		13,15	86,85	0,50	27,12
4	76	10,8	144,8		8,21	91,79	0,44	26,89
5	121	63,1	702,8		4,52	95,48	1,43	26,13
6	124	57,6	649		4,0	96,00	1,15	25,52
7	49	15,7	208		3,87	96,13	0,30	25,35
8	88	10,4	136,4		3,93	96,07	0,20	25,24
			Temp. 800°. Einwage 0,3138 g Fe_2O_3. Al_2O_3-Schiffchen.					
1	69	7,1	87,3		100	—	3,53	28,90
2	73	7,9	102,3		90,2	9,8	3,55	27,71
3	69	6,5	88		26,09	73,91	0,84	27,43
4	43	6,6	87,3		12,2	87,8	0,38	27,29
5	69	12,1	149,7		7,96	92,04	0,48	27,15
6	47	14,4	177,6		6,72	93,28	0,48	26,99
7	96	18,5	223,0		6,42	93,58	0,59	26,78
8	53	28,1	329,4		7,59	92,41	1,07	26,42
9	50	46,6	519,2		4,3	95,7	1,00	26,06
10	77	61,1	647,9	642,5	3,87	96,13	1,18	25,64
11	42	66,8	707,9	703,8	3,73	96,27	1,25	25,17
12	76	41,0	457	451	3,91	96,09	0,80	24,87
13	72	60,3	647,5	640	2,85	97,15	0,86	24,55
14	240	11,7	134,2	133	3,40	96,6	0,20	24,48

Tabelle 7b.

$Fe_2O_3 + 3Al_2O_3$. Beobachter: H. Franz.

Temp. 900°. Einwage 0,4987 g Fe_2O_3. Aloskaschiffchen mit Al_2O_3.

Nr.	Einwirkungsdauer in Stdn.	Ladung von A mit CO cm³	Druck im Reaktionsrohr Anfang	Druck im Reaktionsrohr Ende	Analyse des Endgases CO_2 %	Analyse des Endgases CO %	Entzogene Menge O_2 cm³	Restsauerstoff im Bodenkörper % O_2
			mm Hg					
1	77	9,9			100,0	—	5,0	29,1
2	43	3,8			100,0	—	1,9	28,7
3	74	3,6			100,0	—	1,8	27,7
4	43	7,6			100,0	—	3,8	26,9
5	46	9,7			100,0	—	4,9	25,8
6	48	9,7	Druck während		99,5	0,5	4,8	24,7
7	50	5,1	der Reaktion		99,0	1,0	2,5	24,1
8	47	6,0	konstant		66,2	33,8	2,0	23,7
9	72	7,4			53,3	46,7	2,0	23,2
10	45	8,1			23,0	77,0	0,9	23,0
11	48	8,6			11,3	88,7	0,4	22,8
12	118	19,8			7,9	92,1	0,8	22,7
13	43	11,5			8,3	91,7	0,5	22,5
Temp. 900°. Einwage 0,3259 g Fe_2O_3.								
1	68	21,3			100,0	—	10,7	26,6
2	197	18,6			85,2	14,8	7,9	23,9
3	96	15,7			22,1	77,9	1,7	23,2
4	64	15,6	Druck während		7,8	92,2	0,6	23,0
5	96	64,1	der Reaktion		5,2	94,8	1,7	22,4
6	100	60,9	konstant		4,9	95,1	1,5	21,8
7	48	17,8			5,4	94,6	0,5	21,6
8	50	11,4			5,4	94,6	0,3	21,5
Temp. 800°. Einwage 0,5333 g Fe_2O_3. Al_2O_3-Schiffchen.								
1	69	22,5			100,0	—	11,2	27,7
2	73	9,0			100,0	—	4,5	27,0
3	69	8,9			100,0	—	4,6	26,0
4	43	9,8			100,0	—	4,9	25,0
5	69	10,2			93,4	6,6	4,8	24,0
6	47	9,8			51,4	48,6	2,5	23,4
7	96	10,8	Druck während		35,3	64,7	1,9	23,0
8	52	17,9	der Reaktion		16,4	83,6	1,5	22,7
9	50	24,2	konstant		11,5	88,5	1,4	22,3
10	48	27,2			9,4	90,6	1,3	22,1
11	54	32,8			7,2	92,8	1,2	21,8
12	43	43,6	545,6	545,0	5,2	94,8	1,1	21,5
13	51	56,1	675,5	670,5	4,3	95,7	1,2	21,2
14	72	33,8	436,0	430,2	3,8	96,2	0,6	21,0
15	220	50,6	631,2	609,0	4,7	95,3	1,2	20,8

Tabelle 7c.

$Al_2O_3 + 1{,}5Fe_2O_3$. Beobachter: H. Franz.

Temp. 900°. Einwage 0,5407 g Fe_2O_3. Aloskaschiffchen mit Al_2O_3.

1	77	29,75	403,9		100	—	14,88	27,22
2	45	29,67	406,2		59,87	40,13	8,88	25,40
3	143	13,1	195,8		54,4	46,6	3,54	24,64
4	146	12,6	186,3		38,8	60,2	2,44	24,12

Tabelle 7c (Fortsetzung).

Nr.	Einwirkungsdauer in Stdn.	Ladung von A mit CO cm³	Druck im Reaktionsrohr Anfang mm Hg	Druck im Reaktionsrohr Ende mm Hg	Analyse des Endgases CO_2 %	Analyse des Endgases CO %	Entzogene Menge O_2 cm³	Restsauerstoff im Bodenkörper % O_2
5	44	12,5	186,5		31,64	68,36	1,98	23,69
6	73	11,68	176,5		32,14	67,86	1,88	23,25
7	52	12,09	179,4		31,99	68,01	1,93	22,84
8	140	11,80	178,8		31,64	68,36	1,87	22,41
9	47	28,59	397,0		31,48	68,52	4,50	21,38
10	118	32,89	462,6		30,93	69,07	5,09	20,17
		Temp. 900°. Einwage 0,5182 g Fe_2O_3.						
1	77	12,34	182,5		100	—	6,17	28,85
2	42	6,23	93,0		100	—	3,12	28,24
3	74	7,15	110,9		100	—	3,57	27,54
4	44	5,88	89,8		100	—	2,94	26,89
5	46	6,17	94,3		100	—	3,08	26,21
6	48	6,38	98,7		62,06	37,94	1,98	25,80
7	50	5,49	83,4		61,48	38,52	1,69	25,43
8	47	5,33	82,9		57,05	42,95	1,52	25,08
9	72	7,32	112,7		52,26	47,74	1,91	24,67
10	45	7,36	111,9		42,86	57,14	1,58	24,29
11	48	7,74	119,7		31,73	68,27	1,55	24,02
12	118	19,35	275,1		31,2	68,8	3,02	23,35
13	43	10,22	154,2		31,67	68,33	1,62	22,95
14	72	50,79	651,9		31,35	68,65	7,96	21,04
		Temp. 900 Einwage 0,4825 g Fe_2O_3.						
1	68	35,86	470,4		100	—	17,93	26,13
2	197	13,74	196,4		59,94	40,06	4,12	25,16
3	96	9,18	159,1		49,4	50,6	2,26	24,62
4	76	11,31	163,5		36,32	63,68	2,05	24,13
5	96	43,05	669,2		31,0	69,0	6,67	22,47
6	124	58,32	719,2		30,25	69,75	8,82	20,17
7	49	15,92	222,8		30,88	69,12	2,46	19,49
8	50	69,06	745,8		28,16	71,84	9,72	16,74
		Temp. 800°. Einwage 1,2555 g Fe_2O_3. Al_2O_3-Schiffchen.						
1	69	48,67	547,3		100	—	24,33	28,11
2	73	11,8	151,5		100	—	5,9	27,63
3	69	10,99	139,6		100	—	5,5	27,16
4	43	11,34	141,4		100	—	5,67	26,68
5	69	11,58	145,2		100	—	5,79	26,18
6	47	12,11	153,8		65,0	35,0	3,95	25,85
7	96	10,85	135,2		58,25	41,75	3,15	25,59
8	52	6,29	83,3		56,58	43,42	1,78	25,43
9	50	6,99	90,8		50,68	49,32	1,77	25,27
10	49	9,28	120,6		46,05	53,95	2,14	25,07
11	53	21,41	257,3		36,23	63,77	3,88	24,81
12	43	44,3	505,4		34,97	65,03	7,75	24,11
13	53	54,4	648,1		34,5	65,5	9,4	23,15
14	72	61,7	668,5		32,8	67,2	10,13	22,22
15	47	65,2	699,8		31,7	68,3	10,33	21,22
16	69	55,8	614,5		32,97	67,03	9,2	20,26
17	52	65,1	677,2		24,27	75,73	7,9	19,49
18	74	65,5	701,7		29,5	70,5	9,66	18,46

Die Reduktion der Fe_2O_3–Al_2O_3-Mischkristalle zu dem Spinell erfolgt um so schwerer, erfordert um so höhere Kohlenoxydgehalte der Atmosphäre, je verdünnter an Eisenoxyd die feste Lösung ist. Das ist sehr klar aus der Lage der Reduktionskurven der Präparate $10\,Al_2O_3 + Fe_2O_3$ und $3\,Al_2O_3 + Fe_2O_3$ zu den Sauerstoffabszissen zu erkennen. Je verdünnter die Ausgangslösung ist, um so mehr ist der absteigende Ast nach links verschoben. Als Phasen haben wir dort die Mischkristallphase Fe_2O_3–Al_2O_3 einerseits, die Spinell-

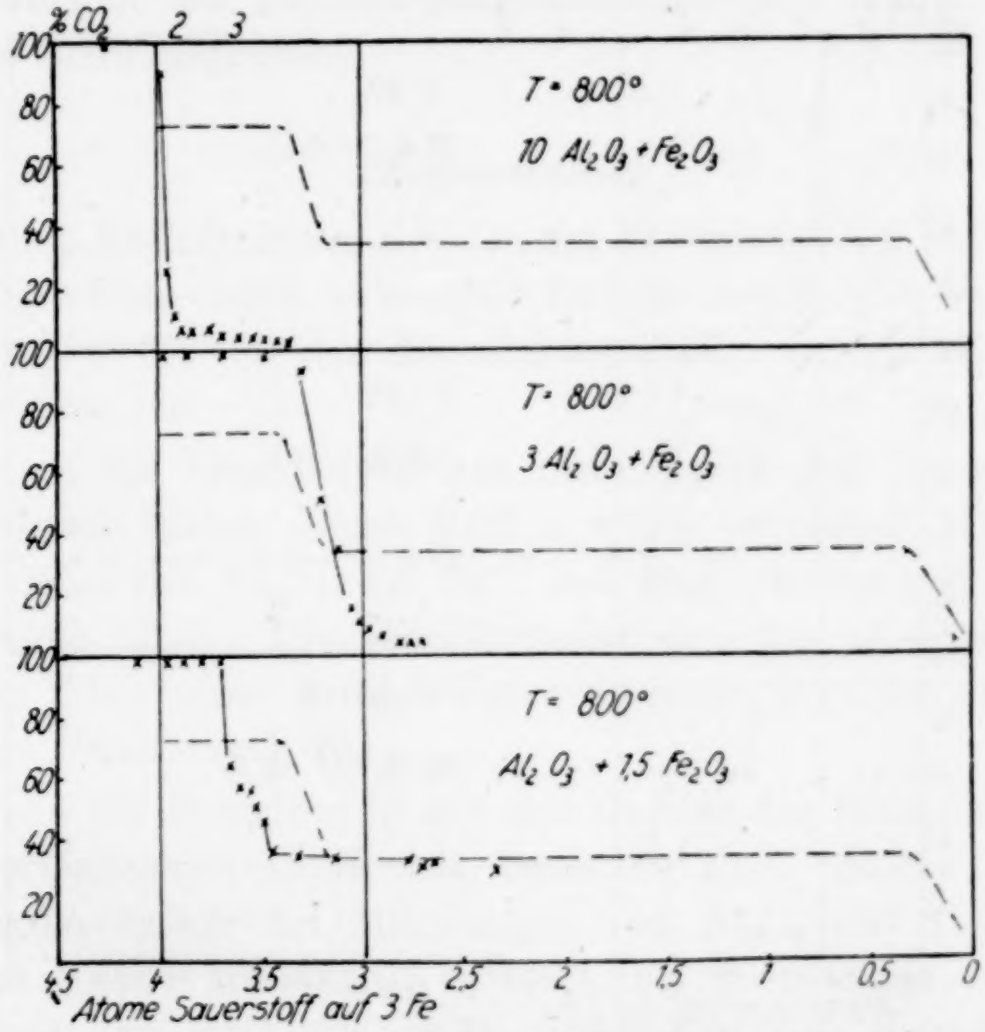


Fig. 7. Verlauf der Sauerstoffentziehung durch Kohlenmonoxyd bei Mischungen von Eisenoxyd und Aluminiumoxyd bei 800°.

phase $FeO \cdot Al_2O_3$ anzusehen. Bei kleinen Kohlendioxydgehalten biegt sie in eine von dem ursprünglichen Mischungsverhältnis der Oxyde unabhängige Horizontale ein; bei diesem heterogenen Gleichgewichte ist außer den beiden genannten die Metallphase vorhanden. Die reduzierten Produkte enthalten stets Oxoaustenit, der mit Säuren Wasserstoff, welcher von riechenden Kohlenwasserstoffen begleitet ist, liefert.

Bei Präparaten $3\,Al_2O_3 + Fe_2O_3$ wird der abfallende Kurvenzweig ziemlich scharf an der Sauerstoffabszisse 3,0, deren Wert der Verbindung FeO entspricht, verlaufen. Bei steigendem Eisengehalte

kehrt er wieder nach steigenden Sauerstoffabszissen zurück. Die Mischkristalle werden ärmer an Al_2O_3, die zweite Bodenphase ist wieder der Spinell $FeO \cdot Al_2O_3$; bei fortschreitender Reduktion, wenn das Aluminiumoxyd zur Spinellbildung aufgebraucht ist, tritt Wüstit als Phase auf und man erhält die bekannte Horizontale des Gleichgewichts Wüstit-Metall. Bei dem Abbau des Präparates $Al_2O_3 + 1{,}5\,Fe_2O_3$ ist die Änderung gegenüber dem bei an Aluminiumoxyd reicheren Mischungen beobachteten ohne weiteres zu erkennen.

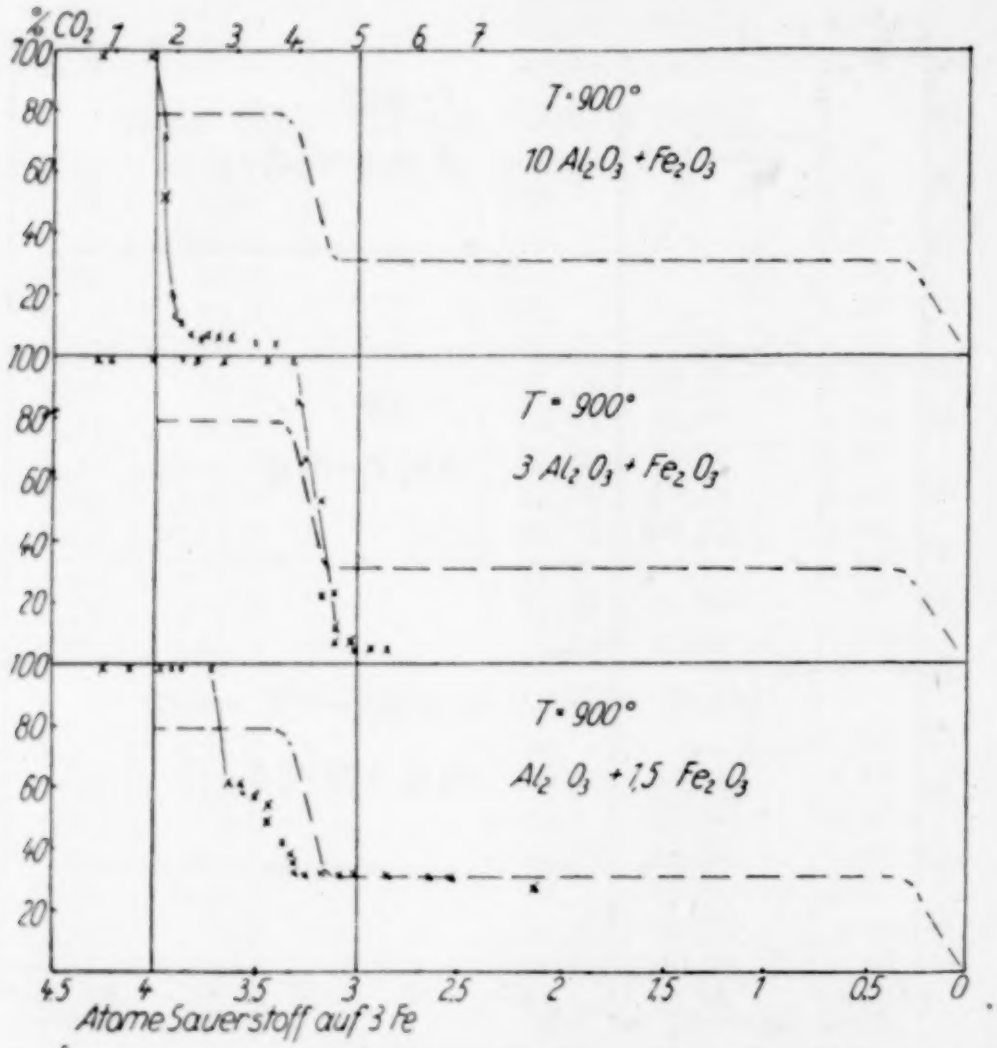


Fig. 8. Verlauf der Sauerstoffentziehung durch Kohlenmonoxyd bei Mischungen von Eisenoxyd und Aluminiumoxyd bei 900°.

Je mehr Spinell im Verhältnis zu gebildetem Eisenoxydoxydul vorhanden ist, um so mehr weicht die Reduktionskurve von der Horizontalen ab, welche für das Phasenpaar Wüstit–Fe_3O_4 charakteristisch ist. Bei Anwesenheit einer Mischkristallphase, Fe_3O_4–$FeO \cdot Al_2O_3$ neben Wüstit kann sich unseren Erörterungen über die Vierkomponentensysteme entsprechend keine Horizontale mehr ausbilden; dazu würde noch eine dritte Bodenphase anwesend sein müssen.

Führen wir andererseits bei den eisenoxydreichen Mischungen die Reduktion bis zur völligen Überführung des Wüstits in Metall

durch, so erhalten wir wieder einen absinkenden Kurvenzweig, längs dessen die beiden Phasen Spinell und Metall miteinander und mit der Atmosphäre im Gleichgewicht stehen, wir stoßen also wieder auf die Erscheinungen, welche uns bei aluminiumoxydreichen Präparaten gleich zu Anfang der Reduktion entgegentreten. Die Lage dieser tiefsten Gleichgewichte ist übrigens von der Temperatur nur wenig abhängig.

Das Verständnis der durch Aluminiumoxyd hervorgerufenen Beeinflussungen der Eisenreduktionserscheinungen macht demnach gar keine Schwierigkeiten.

Zusammenfassung.

A) Eine Beeinflussung der bei der Eisenreduktion auftretenden Gasgleichgewichte durch anwesende fremde Oxyde tritt, auch wenn diese selbst nicht von den Reduktionsmitteln angegriffen werden, in zwei Fällen ein:

1. wenn die Fremdoxyde mit den Oxyden des Eisens Mischkristalle bilden. Dieser Einfluß wurde festgestellt beim Al_2O_3, welches mit Fe_2O_3, bei MgO und MnO, welche mit FeO isomorph sind. Die Mischkristalle sind um so schwerer als die Wüstitphase zu Metall zu reduzieren, je größer der Zusatz des Fremdoxyds ist;
2. wenn die Fremdoxyde mit den Oxyden des Eisens chemische Verbindungen einzugehen imstande sind. Solche Einflüsse traten zutage bei Mischungen von Al_2O_3 mit FeO, wobei der Spinell $FeO \cdot Al_2O_3$ entsteht, bei Mischungen von MgO, MnO und ZnO mit Fe_2O_3, welche zu den Spinellen oder Ferriten $MgO \cdot Fe_2O_3$, $MnO \cdot Fe_2O_3$ und $ZnO \cdot Fe_2O_3$ zusammentreten und besonders bei Mischungen der Eisenoxyde mit Kalk, bei denen die Ferrite $CaO \cdot Fe_2O_3$, $2\,CaO \cdot Fe_2O_3$ und $CaO \cdot FeO \cdot Fe_2O_3$ von Bedeutung sind. Die ternäre Lösungsphase X des Systems $CaO–FeO–Fe_2O_3$ ist besonders schwer zu Metall zu reduzieren.

B) Oxyde, welche mit Eisenoxyden weder Mischkristalle, noch Verbindungen liefern, vermögen keinerlei Störungen der Gleichgewichtserscheinungen hervorzurufen. Das zeigte sich vor allem beim Berylliumoxyd, welches den Verlauf der Reduktionsreaktionen des Eisens in keiner einzigen Richtung zu beeinflussen vermag und beim Zinkoxyd hinsichtlich der Reduktion des Wüstits zum Eisenmetall.

C) Im Zusammenhange mit diesen Fragen wurde auch die Beeinflussung der Zinkreduktion durch anwesende Eisenoxyde erörtert und gezeigt, wie die über den Eisenphasen sich einstellenden und von ihnen erzwungenen Gasgleichgewichte die Konzentration des Zinkdampfes in der Atmosphäre bedingen.

Über bereits abgeschlossene Untersuchungen, welche den Einfluß von Fremdoxyden auf die Wechselwirkung zwischen Kohlenoxyd und Eisen (in Gemeinschaft mit Herrn Dr. Petry durchgeführt) und über ihren Einfluß auf die Zementierung der Metalle durch Methan (zusammen mit Herrn Dr. Klas unternommen) zum Gegenstand haben, wird in Kürze berichtet werden.

Zum Schlusse sei noch bemerkt, daß uns die Durchführung dieser umfangreichen Untersuchungen durch die wertvolle Unterstützung der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft ermöglicht wurde, der wir dafür unseren Dank abzustatten haben.

Münster i. W., *2. August 1929.*

Bei der Redaktion eingegangen am 7. August 1929.

Über die Aktivierung der Metalle durch fremde Zusätze.

Von Rudolf Schenck und H. Wesselkock.

Mit 9 Figuren im Text.

Bei einer größeren, aus dem Chemischen Institut der Universität Münster hervorgegangenen Untersuchung[1]) über die Lage der Oxydations-Reduktionsgleichgewichte unter einer Kohlenmonoxyd-Kohlendioxydatmosphäre beim Eisen in Gegenwart von fremden Oxyden ergab sich, daß die Grenze zwischen der oxydischen (Wüstit) und der Metall(Oxoaustenit)-phase erheblich nach der Seite geringerer Kohlendioxydkonzentrationen verschoben wird, wenn die beigemischten fremden Oxyde mit den Oxyden des Eisens entweder Verbindungen eingehen oder Mischkristalle bilden. Der Verminderung der Kohlendioxydkonzentration in der Gleichgewichtsatmosphäre entspricht eine Verminderung der Sauerstofftension, da der Ausdruck $\left(\frac{C_{CO_2}}{C_{CO}}\right)^2$ dem Sauerstoffdrucke proportional ist, wie sich aus der Dissoziationsgleichung des Kohlendioxyds mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes herleiten läßt.

Wenn wir solche Mischkristalle oder Verbindungen hergestellt und dann durch intensive Reduktion aus ihnen Metallpräparate erhalten haben, deren Metallteilchen auf das feinste innerhalb der durch das Reduktionsmittel nicht angreifbaren Oxydgitter oder den Oxydresten der Verbindung verteilt sind, so können wir feststellen, daß die Metalle in dieser Umgebung weit empfindlicher gegen Kohlendioxyd und gegen Sauerstoff sind als außerhalb derselben. Schon sehr kleine Kohlendioxydkonzentrationen einer Kohlenmonoxyd-Kohlendioxydatmosphäre genügen, um die Oxydation herbeizuführen, Konzentrationen, welche das kompakte Metall völlig unberührt lassen. Daß es sich hier nicht um eine Folge der feinen Verteilung handelt, lehren uns Eisen–Berylliumoxydpräparate, in denen die Verteilung des Metalles ebenso hoch ist, wie in den Eisen–Magnesia- und Eisen–Manganoxydulpräparaten. MgO und MnO sind isomorph

[1]) R. Schenck, H. Franz u. H. Willeke, Z. anorg. u. allg. Chem. 184 (1929), 1.

mit FeO, dem gleichen kubischen Kristalltyp angehörend, während Berylliumoxyd hexagonal kristallisiert.

Wenn Metalle durch geringere Sauerstoffkonzentrationen oxydiert werden als andere, so nennen wir sie unedler. Es wird also das Eisen im Kontakt mit den beiden genannten Oxydgruppen gewissermaßen unedler als im Kontakt mit Berylliumoxyd oder im zusatzfreien Zustande. In Mischung mit Magnesia und Manganoxydul, mit Kalk und Tonerde ist das Eisen oxydabler, d. h. aktiver gegenüber Sauerstoff als sonst. Phasentheoretisch ist das ohne weiteres verständlich.

Die Erhöhung der Aktivität der Metalle scheint nun, in einigen Fällen wenigstens, in sehr naher Beziehung zu ihren katalytischen Eigenschaften zu stehen; deshalb erschien es uns wünschenswert, das Phänomen noch weiter zu verfolgen und die Faktoren, von denen es abhängt, eingehend zu studieren.

Die Aktivierbarkeit ist offenbar nicht auf das Eisen beschränkt, sie scheint vielmehr eine ganz allgemeine Eigenschaft der Metalle zu sein. Auch ist das Eisen trotz der überraschenden Mannigfaltigkeit der Beeinflussungen, auf welche es anspricht, nicht in jeder Richtung ein ideales Untersuchungsprojekt.

Bei der Umschau nach geeigneteren, stießen wir auf die beiden anderen Glieder der Eisengruppe, welche edler sind als das Eisen und bei hohen Temperaturen nur eine einzige Oxydationsstufe bilden. Die Oxydule sind mit Eisenoxydul isomorph und bilden mit Aluminiumoxyd ebenfalls spinellartige Verbindungen von der Zusammensetzung $NiO \cdot Al_2O_3$ bzw. $CoO \cdot Al_2O_3$.

In der folgenden kleinen Tabelle 1 finden wir eine Zusammenstellung der Oxyde[1]) einiger zweiwertiger Metalle vom gleichen kubischen Steinsalztyp K_5 und zwei weiterer von hexagonalem Wurzittyp H_3 mit den zugehörigen Gitterkonstanten.

Tabelle 1.

Gittertyp K_5	NiO	MgO	CoO	FeO	MnO	CaO
Gitterkonstante a in A .	4,17	4,20	4,24	4,29	4,40	4,79

Gittertyp H_3	Zn	BeO
Gitterkontante a	3,22	2,70
„ c	5,16	4,39
„ c/a	1,61	1,63
„ p	0,38	0,38

Wir bemerken ausdrücklich, daß die angegebenen Konstanten für die normale Zimmertemperatur gelten.

[1]) Nach R. Glocker, Materialprüfung mit Röntgenstrahlen. Berlin, Julius Springer 1927, S. 257, 258 u. 265.

Für eine Untersuchung der Gleichgewichtsverschiebungen reduzierbarer Metalloxyde als Funktion der Gitterkonstanten der zugemischten Oxyde sind Nickel- und Kobaltoxydul geeigneter als Eisenoxydul, da letzteres mit Calciumoxyd infolge komplizierter, früher beschriebener Reaktionen Ferritphasen und Metall liefert, aber keine Mischkristalle bildet trotz des gleichen Gittertyps.

Die Herstellung der Oxydmischungen erfolgte ganz so wie in der Abhandlung IX von R. Schenck[1]), H. Franz und H. Willeke, ihre Reduktion in der Weise, wie sie in Abhandlung VIII[2]) und VI[3]) der Gleichgewichtsuntersuchungsreihe beschrieben ist. Die Oxydmischungen wurden zum Teil über die Nitrate, zum Teil über die Oxalate, welche gemeinsam aus gemischten Lösungen ausgefällt wurden, gewonnen.

Über die Meßmethoden und Apparaturen ist nichts neues zu berichten; es waren die bei den Eisenuntersuchungen bewährten.

Die Oxydations-Reduktionsgleichgewichte von Nickel und Kobalt ohne Zusätze.

Um quantitative Angaben über die Verschiebungen der Oxydul-Metallgrenze durch fremde Oxyde machen zu können, war es erforderlich, ihre Lage für die zusatzlosen Systeme NiO–Ni und CoO–Co kennen zu lernen, da Bestimmungen derselben bisher noch nicht vorliegen. Die beiden Metalle sind relativ edel, so daß es immerhin zweifelhaft war, ob die Gleichgewichte der Beobachtung zugänglich sein würden.

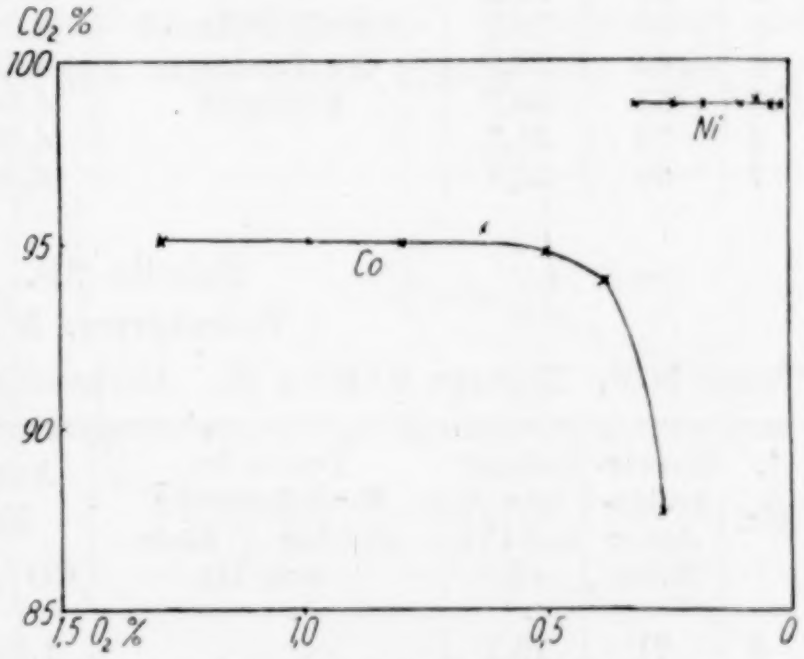


Fig. 1. Lage der Gleichgewichtskurven
$Ni + CO_2 \rightleftharpoons NiO + CO$
$Co + CO_2 \rightleftharpoons CoO + CO$ bei 900°
in Abwesenheit von Zusätzen.

Wir sind in der Weise verfahren, daß wir die gut reduzierten und sorgfältig von Wasserstoff durch langes Erhitzen im Hochvakuum befreiten Metalle mit mehreren aufeinanderfolgenden Kohlendioxydportionen reagieren ließen. Bei 600°

---

[1]) R. Schenck, H. Franz u. H. Willeke, Z. anorg. u. allg. Chem. **184** (1929), 1.

[2]) A. Schenck, Th. Dingmann, P. H. Kirscht u. W. Wesselkock, Z. anorg. u. allg. Chem. **182** (1929), 102.

[3]) A. Schenck u. Th. Dingmann, Z. anorg. u. allg. Chem. **171** (1928), 239—257.

zeigte sich weder bei Nickel noch bei Kobalt eine Einwirkung; keine Spur von Kohlenmonoxyd konnte beobachtet werden; dagegen stellte sich bei 900° Monoxyd in meßbarer Menge ein, in größerer von etwa 5% beim Kobalt, in kleinerer von 1% beim Nickel. Hierin spricht sich der etwas edlere Charakter des Nickels aus. Die Ergebnisse der Messungen finden sich in Tabelle 2 und in Fig. 1. Die Figuren zeigen die Gleichgewichtslage, charakterisiert durch den CO_2-Gehalt der CO–CO_2-Atmosphäre (Ordinate) in Abhängigkeit von dem an Ni oder Co gebundenen aufgenommenen Sauerstoff (Abszisse) von rechts nach links zählend.

Tabelle 2a.

Bodenkörper: Co.

Temp. 900°. Einwage 0,5863 g Co. Aloskaschiffchen. Beob. H. Wesselkock.

Nr.	Einwirkungsdauer Stdn.	Ladung von A mit CO_2 cm³	Druck im Reaktionsrohr Anfang | Ende mm Hg	Analyse des Endgases CO%	CO_2%	O_2-Abgabe cm³ Summe	O_2-Aufnahme % im Bodenkörper
1	71	17,2		12,29	87,71	1,06	0,26
2	45	17,2		5,98	94,02	1,57	0,38
3	96	19,1	Druck während	5,21	94,79	2,07	0,50
4	69	23,9	der Reaktion	4,59	95,41	2,62	0,63
5	53	29,2	konstant	4,90	95,10	3,34	0,80
6	72	31,3		4,89	95,11	4,10	0,99
7	66	52,3		4,84	95,16	5,37	1,29

Tabelle 2b.

Bodenkörper: Ni.

Temp. 900°. Einwage 0,5450 g Ni. Aloskaschiffchen. Beob.: H. Wesselkock.

Nr.	Einwirkungsdauer Stdn	Ladung von A mit CO_2 cm³	Druck im Reaktionsrohr Anfang | Ende mm Hg	Analyse des Endgases CO %	CO_2 %	O_2-Abgabe cm³ Summe	O_2-Aufnahme % im Bodenkörper
1	71	13,7		1,15	98,85	0,08	0,02
2	45	15,9		1,09	98,91	0,17	0,04
3	96	16,7	Druck während	1,01	98,99	0,25	0,07
4	69	22,9	der Reaktion	1,09	98,91	0,37	0,10
5	53	56,7	konstant	1,05	98,95	0,67	0,18
6	72	50,0		1,02	98,98	0,93	0,24
7	66	55,7		1,04	98,96	1,22	0,32

Einflüsse von Magnesia und Manganoxydul.

Zunächst war ein Versuch darüber anzustellen, ob Magnesiazusatz bei 600° eine Gleichgewichtsverschiebung in das gut beobachtbare Gebiet herbeiführt. Zu diesem Zwecke wurden Kobalt-,

Magnesia- und Nickel–Magnesiamischungen, $CoO + 10MgO$ bzw. $NiO + 10MgO$ hergestellt, reduziert und mit Kohlendioxyd längere Zeit in Berührung gelassen. Es waren gut meßbare Kohlenoxydmengen zu konstatieren, welche sich mit der Zunahme des Sauerstoffes in den Bodenphasen verringerten. Die beobachteten Daten finden sich in Tabelle 3 und Fig. 2. Einstweilen sei auf den sehr unregelmäßigen Anstieg der Kurven aufmerksam gemacht und auf den gegenseitigen Verlauf der Nickel- und Kobaltkurve. Immer erweist sich das Nickel als das edlere Metall.

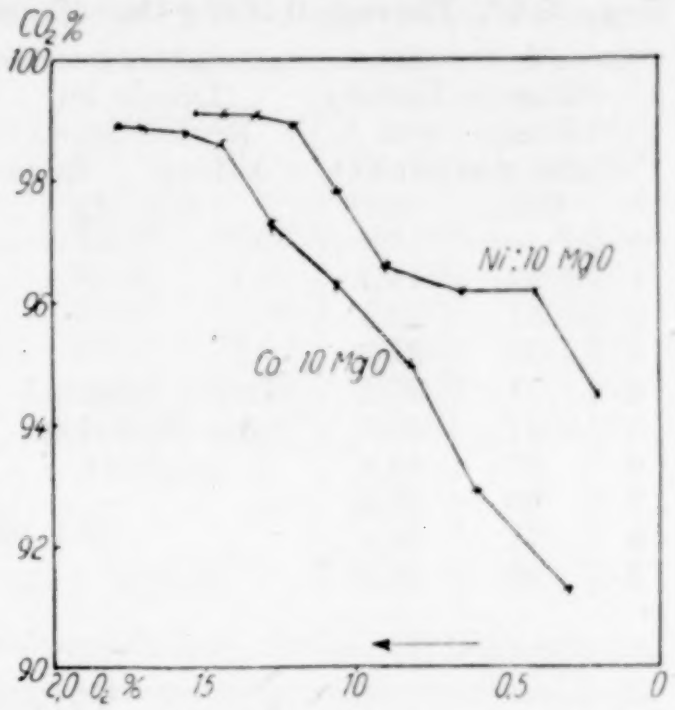


Fig 2. Gleichgewichtskurven bei der Oxydation von Präparaten Co + 10 MgO bzw. Ni + 10MgO durch CO_2 bei 600°.

Der erwartete Effekt ist also bei Nickel und Kobalt tatsächlich vorhanden. Er vergrößert sich mit steigender Temperatur und wird recht kräftig bei 900°, der von uns bevorzugten Beobachtungstemperatur.

Dort haben wir uns an Stelle der Magnesia des Manganoxyduls bedient und die Mischungen $Ni + 10MnO$ bzw. $Co + 10MnO$ durchgemessen (vgl. dazu Tabelle 4 und Fig. 3).

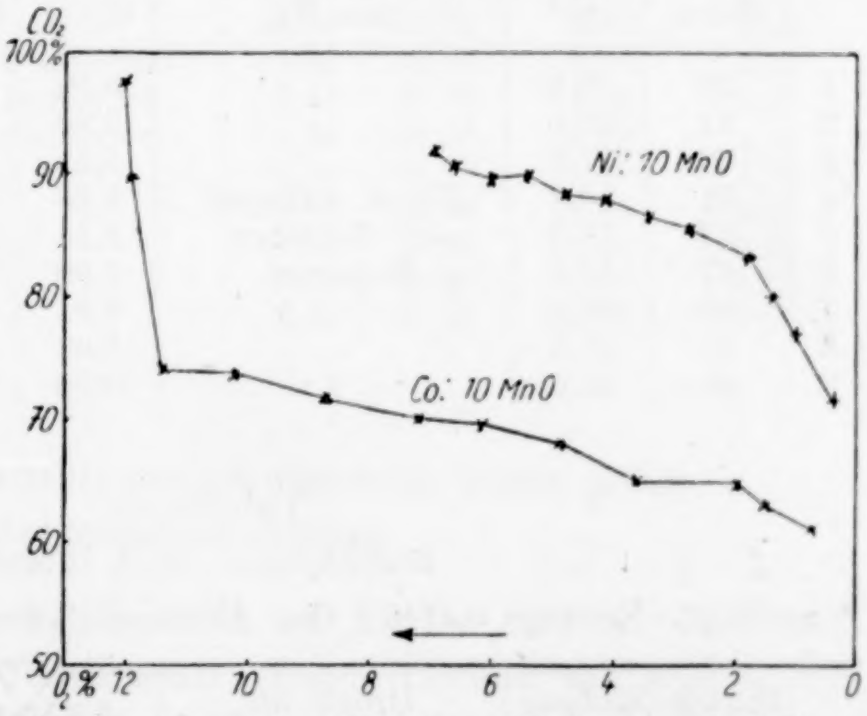


Fig. 3. Lage der Gleichgewichtskurven bei der Oxydation von Präparaten Ni + 10Mn bzw. Co + 10MnO durch CO_2 bei 900°.

Die Lage der Nickel- zu der Kobaltkurve ist wieder die gleiche wie bei Anwesenheit von Magnesia. Nickel ist das edlere Metall. Noch schärfer als in Fig. 2 tritt die Unregelmäßigkeit des Kurvenverlaufes zutage. Wir werden uns mit ihr noch eingehend zu beschäftigen haben.

Tabelle 3a.

Bodenkörper: Co + 10 MgO.

Temp. 600°. Einwage 0,4049 g Co. Magnesiaschiffchen. Beob.: H. Wesselkock.

Nr.	Einwirkungsdauer in Stdn.	Ladung von A mit CO_2 cm³	Druck im Reaktionsrohr Anfang | Ende mm Hg	Analyse des Endgases CO %	Analyse des Endgases CO_2 %	O_2-Abgabe cm³ Summe	O_2-Aufnahme % im Bodenkörper
1	53	19,7		8,70	91,30	0,86	0,30
2	51	24,1		7,05	92,95	1,71	0,60
3	72	26,6		5,00	95,00	2,37	0,83
4	71	37,5	Druck während	3,70	96,30	3,06	1,07
5	47	44,7	der Reaktion	2,70	97,30	3,67	1,28
6	67	64,4	konstant	1,43	98,57	4,13	1,44
7	96	65,5		1,21	98,79	4,52	1,57
8	71	62,1		1,13	98,87	4,87	1,69
9	49	48,4		1,10	98,90	5,14	1,78

Tabelle 3b.

Bodenkörper: Ni + 10 MgO.

Temp. 600° Einwage 0,3235 g Ni. Magnesiaschiffchen. Beob.: H. Wesselkock.

Nr.	Einwirkungsdauer in Stdn.	Ladung von A mit CO_2 cm³	Druck im Reaktionsrohr Anfang | Ende mm Hg	Analyse des Endgases CO %	Analyse des Endgases CO_2 %	O_2-Abgabe cm³ Summe	O_2-Aufnahme % im Bodenkörper
1	53	16,9		5,50	94,50	0,46	0,21
2	51	25,0		3,80	96,20	0,94	0,41
3	72	27,7		3,85	96,15	1,48	0,64
4	71	34,2	Druck während	3,36	96,64	2,05	0,89
5	47	36,2	der Reaktion	2,14	97,86	2,44	1,06
6	67	62,5	konstant	0,99	99,01	2,75	1,20
7	96	63,4		0,91	99,09	3,04	1,32
8	71	56,5		0,89	99,11	3,29	1,43
9	49	55,6		0,90	99,10	3,54	1,53

Tabelle 4a.

Bodenkörper: Co + 10 MnO.

Temp. 900°. Einwage 0,4146 g Co. Aloskaschiffchen. Beob.: H. Wesselkock.

Nr.	Einwirkungsdauer in Stdn.	Ladung von A mit CO_2 cm³	Druck im Reaktionsrohr Anfang | Ende mm Hg	Analyse des Endgases CO %	Analyse des Endgases CO_2 %	O_2-Abgabe cm³ Summe	O_2-Aufnahme % im Bodenkörper
1	80	10,0		39,05	60,95	1,95	0,67
2	71	12,4		36,95	63,05	4,24	1,44
3	49	8,5	Druck während	35,20	64,80	5,73	1,93
4	45	28,9	der Reaktion	35,20	64,80	10,83	3,60
5	73	24,7	konstant	31,80	68,20	14,76	4,84
6	96	26,7		30,60	69,40	18,84	6,10

Tabelle 4a (Fortsetzung).

Temp. 900°. Einwage 0.4146 g Co. Aloskaschiffchen Beob. H. Wesselkock.

Nr.	Einwirkungsdauer in Stdn.	Ladung von A mit CO_2 cm^3	Druck im Reaktionsrohr Anfang | Ende mm Hg	Analyse des Endgases CO %	Analyse des Endgases CO_2 %	O_2-Abgabe cm_3 Summe	O_2-Aufnahme % im Bodenkörper
7	72	25,1	Druck während der Reaktion konstant	29,74	70,26	22,57	7,22
8	72	36,8		28,22	71,78	27,76	8,73
9	71	39,0		26,20	73,80	32,87	10,18
10	96	35,2		26,10	73,90	37,45	11,43
11	72	32,3		10,35	89,65	39,12	11,88
12	70	32,8		2,60	97,40	43,40	12,00

Tabelle 4b.

Bodenkörper: Ni + 10MnO.

Temp. 900°. Einwage 0,3872 g Ni. Aloskaschiffchen. Beob.: H. Wesselkock.

Nr.	Einwirkungsdauer in Stdn.	Ladung von A mit CO_2 cm^3	Druck im Reaktionsrohr Anfang | Ende mm Hg	Analyse des Endgases CO %	Analyse des Endgases CO_2 %	O_2-Abgabe cm^3 Summe	O_2-Aufnahme % im Bodenkörper
1	80	7,8		28,04	71,96	1,10	0,40
2	71	15,4		22,93	77,07	2,86	1,04
3	49	9,2		19,88	80,12	3,78	1,37
4	45	26,0		16,66	83,34	5,00	2,14
5	73	24,2	Druck während	14,36	85,64	6,73	2,75
6	96	28,8	der Reaktion	13,44	86,56	8,66	3,42
7	72	29,0	konstant	11,94	88,06	10,39	4,11
8	72	39,5		11,70	88,30	12,70	4,79
9	71	38,0		10,04	89,96	14,61	5,43
10	96	37,3		10,37	89,63	16,54	6,06
11	72	34,8		9,31	90,69	18,16	6,59
12	70	32,7		8,18	91,82	19,50	7,02

Der Einfluß der Gitterkonstanten des zugesetzten Oxydes auf die Gleichgewichtsverschiebung.

Die kristallinen Medien, in denen wir Nickel- und Kobaltmetall verteilten, zeigen einen verschieden großen Einfluß auf die Größe der Gleichgewichtsverschiebungen. Wir benutzten dazu Calciumoxyd, Magnesiumoxyd und Manganoxydul. Sie besitzen den gleichen Gittertyp wie Nickeloxydul und Kobaltoxydul und man darf von vornherein das Auftreten isomorpher Mischungen zwischen den Gliedern der ganzen kubischen Reihe (vgl. Tabelle 1) erwarten. Nach den Überlegungen von H. G. Grimm genügt für das Auftreten von Mischkristallen zwischen zwei Stoffen die Übereinstimmung des

Gittertyps nicht; es muß auch eine nahe Übereinstimmung der Gitterkonstanten bis auf etwa 5% vorhanden sein. Daraus läßt sich der Schluß ableiten, daß, soweit die Gleichgewichtsverschiebung mit der Isomorphie zusammenhängt, einer der wesentlichen Faktoren für ihre Größe das Verhältnis der Gitterkonstanten des Mediums zu der des in ihm gelösten Oxyduls ist. Diese Frage ließ sich experimentell prüfen. Zu diesem Zwecke haben wir sowohl Nickeloxydul als auch Kobaltoxydul mit Calciumoxyd, Magnesiumoxyd und Manganoxydul im gleichen Verhältnis 1 : 10 kombiniert und reduziert. Die so erhaltenen Präparate wurden dann mit bestimmten Portionen Kohlendioxyd oxydiert und nach Erreichung der Reaktionsendlagen jeweilig das Mischungsverhältnis von Kohlendioxyd zu Kohlenmonoxyd ermittelt. Das Beobachtungsmaterial ist in Tabelle 5 und den Fig. 4 und 5 vereinigt.

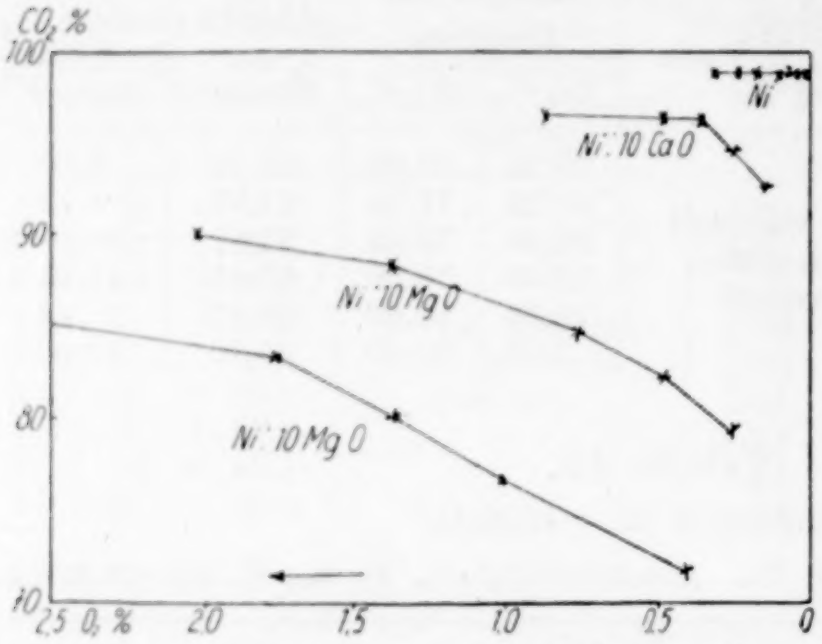


Fig. 4. Aktivierungen von Nickel gegenüber Sauerstoff in Gegenwart von CaO, MgO und MnO bei 900°.

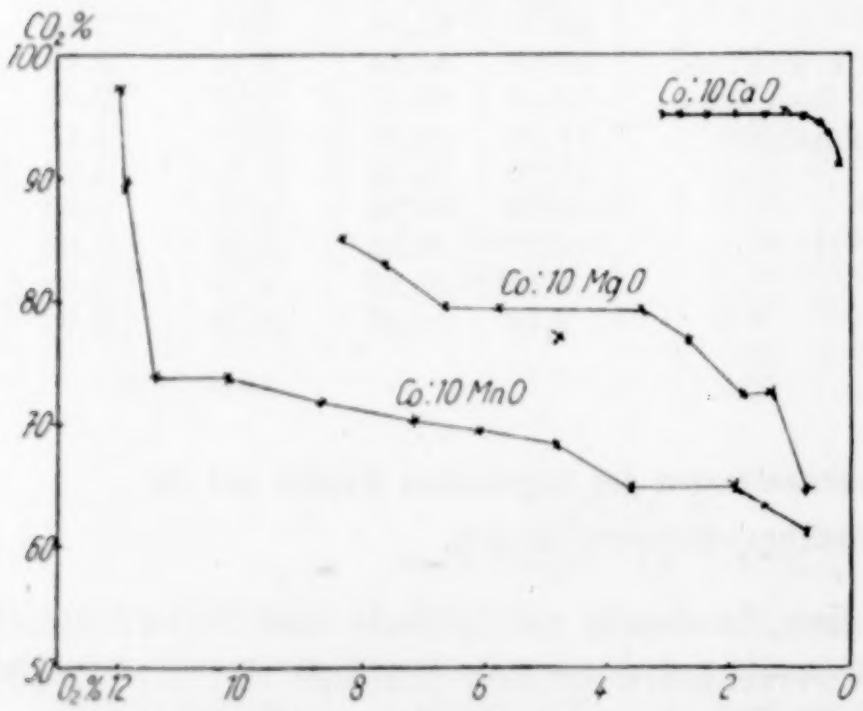


Fig. 5. Aktivierung von Kobalt gegenüber Sauerstoff in Gegenwart von CaO, MgO und MnO, bei 900°.

Die beiden Schaubilder zeigen den verschieden großen Einfluß der Fremdoxyde auf die Gleichgewichtslage der Metall-Oxydulgrenze. Er ist beim Nickel wie beim Kobalt am größten beim Manganoxydulzusatz, etwas kleiner bei Magnesiazusatz. Am geringsten ist die Verschiebung durch Kalk.

Tabelle 5a.

Bodenkörper Co + 10 MgO.

Temp. 900°. Einwage 0,3816 g Co. Aloskaschiffchen. Beob.: H. Wesselkock.

Nr.	Einwirkungsdauer in Stdn.	Ladung von A mit CO_2 cm³	Druck im Reaktionsrohr Anfang | Ende mm Hg	Analyse des Endgases CO %	Analyse des Endgases CO_2 %	O_2-Abgabe cm³ Summe	O_2-Aufnahme % im Bodenkörper	
1	51	11,7		35,29	64,71	2,06	0,77	
2	47	10,7		27,43	72,57	3,52	1,30	
3	78	9,2		27,85	72,15	4,80	1,76	
4	49	21,5		23,18	76,82	7,28	2,66	
5	48	22,1	Druck während	20,77	79,23	9,58	3,46	
6	119	33,1	der Reaktion	23,05	76,95	13,40	4,78	
7	48	30,5	konstant	20,64	79,36	16,55	5,84	
8	162	26,5		20,36	79,64	19,24	6,72	
9	54	32,6		17,11	82,89	22,03	7,60	
10	48	32,9		14,90	85,10	24,48	8,40	
11	120	32,4		13,93	86,07	26,74	9,11	Temp
12	25	24,4		10,49	89,51	28,02	9,50	850°.

Tabelle 5a'.

Bodenkörper: Co + 10 CaO.

Temp. 900°. Einwage 0,2522 g Co. Aloskaschiffchen. Beob.: H. Wesselkock.

Nr.	Einwirkungsdauer in Stdn.	Ladung von A mit CO_2 cm³	Druck im Reaktionsrohr Anfang | Ende mm Hg	Analyse des Endgases CO %	Analyse des Endgases CO_2 %	O_2-Abgabe cm_3 Summe	O_2-Aufnahme % im Bodenkörper	
1	51	8,8		8,80	91,20	0,39	0,22	
2	47	8,9		6,20	93,80	0,66	0,37	
3	78	9,6		5,40	94,60	0,92	0,52	
4	49	19,5		4,90	95,10	1,40	0,79	
5	48	21,6	Druck während	4,40	95,60	1,87	1,05	
6	119	31,0	der Reaktion	4,70	95,30	2,60	1,46	
7	48	33,6	konstant	4,83	95,17	3,41	1,90	
8	162	32,2		4,77	95,23	4,18	2,32	
9	54	32,6		4,76	95,24	4,95	2,74	
10	48	33,2		4,61	95,39	5,72	3,14	
11	120	33,8		3,70	96,30	6,35	3,48	Temp.
12	25	22,6		3,86	96,14	6,78	3,71	850°

Tabelle 5b.

Bodenkörper: Ni + 10 MgO.

Temp. 900°. Einwage 0,4240 g Ni. Aloskaschiffchen. Beob.: H. Wesselkock

Nr.	Einwirkungsdauer in Stdn.	Ladung von A mit CO_2 cm³	Druck im Reaktionsrohr Anfang | Ende mm Hg	Analyse des Endgases CO %	Analyse des Endgases CO_2 %	O_2-Abgabe cm³ Summe	O_2-Aufnahme % im Bodenkörper
1	94	7,6		20,55	79,45	0,78	0,26
2	78	7,7	Druck während	17,69	82,31	1,46	0,49
3	49	11,2	der Reaktion	15,07	84,93	2,30	0,77
4	71	31,2	konstant	11,69	88,31	4,13	1,38
5	49	39,8		10,01	89,99	6,12	2,03

Tabelle 5b'.

Bodenkörper: Ni + 10CaO.

Temp. 900°. Einwage 0,3166 g Ni. Aloskaschiffchen. Beob.: H. Wesselkock.

Nr.	Einwirkungsdauer in Stdn.	Ladung von A mit CO_2 cm³	Druck im Reaktionsrohr Anfang | Ende mm Hg	Analyse des Endgases CO %	Analyse des Endgases CO_2 %	O_2-Abgabe cm³ Summe	O_2-Aufnahme % im Bodenkörper
1	94	8,5		7,24	92,76	0,31	0,14
2	78	9,7	Druck während	5,34	94,66	0,57	0,25
3	49	12,2	der Reaktion	3,66	96,34	0,79	0,35
4	71	16,1	konstant	3,58	96,42	1,07	0,48
5	49	51,9		3,36	96,64	1,94	0,87

Die großen Differenzen in den Gitterkonstanten von Kalk und Nickeloxydul einerseits, Kobaltoxydul andererseits — 4,79 gegen 4,17 bzw. 4,79 gegen 4,24, das sind 13 und 11,5% Unterschied — hindern die Bildung von Mischkristallen und erhebliche gegenseitige Löslichkeit im festen Zustande. Bei Kobalt ist mit Kalk kaum ein Einfluß wahrzunehmen, die Kurve des reinen Kobaltmetalles fällt mit der eines kalkhaltigen Präparates fast völlig zusammen, beim Nickel ist ein zwar kleiner aber deutlicher Unterschied zwischen den Lagen der kalkfreien und der kalkhaltigen Präparate vorhanden.

Aber eines ist sicher, daß die Ablenkungen den Differenzen in den Gitterkonstanten nicht parallel zu gehen brauchen. Bei den Nickel- wie bei den Kobaltpräparaten übt Manganoxydul einen stärkeren Einfluß aus als Magnesia, trotzdem die Gitterkonstanten von Nickeloxydul, Magnesia und Kobaltoxydul (Differenzen 0,7 bzw. 1,0%) sehr nahe aneinander liegen, während die Differenz gegen Manganoxydul 2,3% beträgt.

Diese Unterschiede beziehen sich auf Zimmertemperatur, während unsere Messungen bei 900° durchgeführt sind. Die Temperaturgesetze, denen die Gitterkonstanten der verschiedenen behandelten Oxyde folgen, kennen wir nicht, da Messungen über deren thermische Ausdehnung nicht vorliegen. An sich wäre ein Überschneiden der Volumkurven bei höheren Temperaturen möglich, so daß wir die beobachtete Reihenfolge der Einflüsse darauf zurückführen könnten. Notwendig aber ist dieser Schluß nicht; es sind auch spezifische Wirkungen, welche mit den Gitterkonstanten nichts zu tun haben, durchaus denkbar.

Aktivitätsverteilung.

Die Schaubilder 2—5 zeigen übereinstimmend eine Zunahme des Kohlendioxydgehaltes der Gleichgewichtsatmosphäre mit der Sauer-

stoffaufnahme durch die Bodenphasen. Darin liegt an und für sich nichts Überraschendes. Bei sehr geschwinder Diffusion frisch aus dem Metall gebildeten Nickel- oder Kobaltoxyduls in dem isomorphen Verdünnungsmittel, wie MgO oder MnO, müssen wir sogar eine solche Zunahme des Kohlendioxydgehaltes mit abnehmender Verdünnung bzw. der zunehmenden Konzentration des gelösten Oxyduls erwarten. Gelegentlich unserer Untersuchungen an Fe–MgO- und Fe–MnO-Systemen haben wir ja die Erfahrung gemacht, daß mit zunehmender Verdünnung die Verschiebung der Metall-Oxydulgrenze nach der Seite abnehmenden Kohlendioxydgehaltes immer stärker wird.

Nun ist aber der Konzentrationsausgleich bzw. die Diffusionsgeschwindigkeit der Oxyde unter unseren Versuchsbedingungen nicht so groß, daß bei der Dauer eines Versuches eine homogene Verteilung des Oxyduls des edleren Metalles erreicht werden könnte. Auch zeigen die Kurven zumal bei Fig. 2 und 4 einen so wenig gesetzmäßigen Verlauf, daß man die großen Verschiedenheiten in den Kohlendioxydkonzentrationen auf eine ganz andere Ursache zurückführen muß. Die Kobalt–Manganoxydulpräparate, bei denen die Erscheinung besonders stark zutage tritt, waren durch Mischung der Sulfate in Lösung und Eingießen der gemischten Lösung in eine heiße Oxalsäurelösung erhalten worden. Nun werden die Löslichkeitsverhältnisse von Kobalt- und Manganoxalat nicht genau übereinstimmen, vielleicht ist auch die Isomorphie der beiden Oxalate nur eine unvollständige, so daß keine homogene Fällung entsteht; der schroffe Anstieg der Kurve zwischen den Abszissen 11 und 12 Sauerstoffprozente zeigt direkt an, daß Gebiete sehr stark verschiedener Kobaltkonzentrationen in dem Präparate enthalten gewesen sein müssen. Aus den Oxalaten sind beim Verglühen zu Oxydul offenbar recht inhomogene Mischungen erhalten worden, welche bei der Reduktion Stellen einerseits von allerfeinster Metallverteilung, andererseits Nester von kompaktem Metall geliefert haben, so daß die Oxydierbarkeit in den verschiedenen Teilen des Präparates innerhalb sehr weiter Grenzen schwanken kann, die sich in der Verschiedenheit der Kohlendioxydgehalte der Endlagen, welche nacheinander bei der Aufgabe kleiner Gasgaben sich einstellen, ausprägen.

Die Feststellung der Gasgleichgewichte bei der fraktionierten Oxydation der Präparate durch kleine Kohlendioxydgaben bildet also ein ausgezeichnetes Mittel, um die verschiedenen Verteilungs-

grade des Metalles innerhalb des Fremdoxydes kennen zu lernen. Wir vermögen die Stellen bestimmten Verteilungsgrades (charakterisiert durch die Kohlendioxydkonzentration) unter Umständen mengenmäßig anzugeben; in Fig. 5 z. B. macht die Fraktion vom CO_2-Gehalt 79% angenähert 15% des in dem Präparat vorhandenen Kobaltgehaltes aus. Die Methode gestattet die mengenmäßige Auszählung der Dispersionsgrade, welche in den Präparaten vorkommen.

Nach unseren früheren Auseinandersetzungen entspricht dem Verteilungsgrade des Metalles in einem Oxyd, welches mit dem Oxydationsprodukt des Metalles Mischkristalle bildet, die Empfindlichkeit gegenüber Sauerstoff, seine Oxydierbarkeit oder Aktivität.

Durch amerikanische und englische Forscher ist bekanntlich die Tatsache festgestellt worden, daß die Kontaktmaterialien für heterogene Gasreaktionen nicht gleichmäßig aktiv sind, sondern daß in ihnen Aktivitätszentren, Stellen besonders hoher Aktivität, vorhanden sind. Wenn es sich um gemischte Katalysatoren handelt, werden wir die Beobachtung der genannten Forscher in Zusammenhang mit den von uns festgestellten Tatsachen bringen müssen. Wir sehen in den Aktivitätszentren nichts anderes als Stellen, in denen die Metalle in einem mit ihren Oxyden isomorphen Medium oder in einer Umgebung, bei der die Bildung von Verbindungen ihrer Oxyde mit anderen möglich ist, eingebettet sind, Stellen, an denen zwischen dem Metall und der das Oxyd enthaltenden Phase ein besonders niedriger Sauerstoffdruck herrscht. Bei aus heterogenen Phasen bestehenden Mischkatalysatoren sind solche Stellen vom Standpunkte der Phasentheorie aus durchaus verständlich, und es bedeutet die Hineintragung phasentheoretischer Gesichtspunkte in die Theorie der gemischten Katalysatoren gewiß einen Fortschritt. Wir werden im folgenden auf diese Fragen noch mehrfach zurückzukommen haben.

Der Einfluß von Aluminiumoxyd auf die Gleichgewichtslagen.

Es war vorauszusehen, daß Nickel- und Kobaltoxydul mit Aluminiumoxyd spinellartige Verbindungen bilden können und daß deren metallhaltige Reduktionsprodukte ebenfalls eine erhöhte Aktivität des feinverteilten Metalles aufweisen würden. In der Tat sind aus innig gemischten CoO–Al_2O_3- und NiO–Al_2O_3-Präparaten durch Reduktion mit Wasserstoff sehr sauerstoffempfindliche Metallpräparate erhältlich. Das Ergebnis unserer Messungen ist in Tabelle 6a und 6b und in der Fig. 6 niedergelegt.

Tabelle 6a.

Bodenkörper: $Co + 3Al_2O_3$.

Temp. 900°. Einwage 0,3697 g Co. Aloskaschiffchen. Beob.: H. Wesselkock.

Nr.	Einwirkungsdauer in Stdn.	Ladung von A mit CO_2 cm³	Druck im Reaktionsrohr Anfang | Ende mm Hg	Analyse des Endgases CO %	Analyse des Endgases CO_2 %	O_2-Abgabe cm³ Summe	O_2-Aufnahme % im Bodenkörper
1	48	7,8		91,70	8,30	3,58	1,36
2	102	8,7	Druck während	83,47	16,53	7,22	2,72
3	72	8,4	der Reaktion	70,80	29,20	10,18	3,79
4	74	8,8	konstant	65,75	34,25	13,08	4,81
5	47	12,0		61,54	38,46	16,75	6,08
6	65	12,8		58,60	41,40	20,51	7,35

Tabelle 6b.

Bodenkörper: $Ni + 3Al_2O_3$.

Temp. 900°. Einwage 0,3733 g Ni. Aloskaschiffchen. Beob.: H. Wesselkock.

Nr.	Einwirkungsdauer in Stdn.	Ladung von A mit CO_2 cm³	Druck im Reaktionsrohr Anfang | Ende mm Hg	Analyse des Endgases CO %	Analyse des Endgases CO_2 %	O_2-Abgabe cm³ Summe	O_2-Aufnahme % im Bodenkörper
1	48	7,9		91,33	8,67	3,61	1,36
2	102	7,9	Druck während	52,11	47,89	5,67	2,12
3	72	7,8	der Reaktion	40,25	59,75	7,25	2,69
4	74	8,7	konstant	23,35	76,65	8,26	2,99
5	47	10,9		17,96	82,04	9,24	3,41
6	65	10,9		15,33	84,67	10,07	3,72

Danach sind also unschwer Präparate von Nickel und Kobalt herzustellen, welche ein gut durchreduziertes zusatzloses Eisenpulver an Aktivität übertreffen.

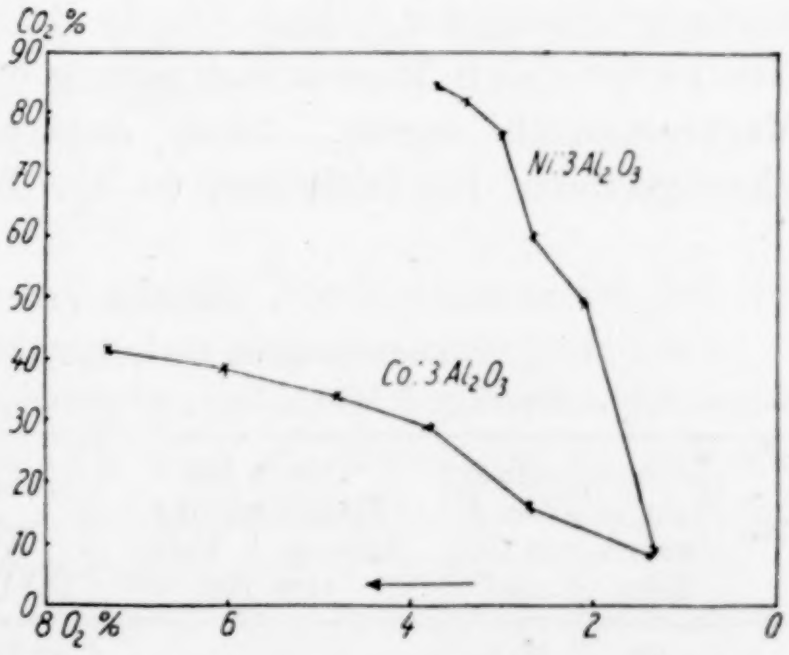


Fig. 6. Aktivierung von Nickel und Kobalt gegenüber Sauerstoff durch Aluminiumoxyd bei 900°.

Die allgemeine Gültigkeit der Phasenlehre steht fest, und so müßten wir bei einem Überschuß an Aluminiumoxyd bei einem heterogenen System der Phasen Aluminiumoxyd, Spinell, Metall, Gas als Charakteristikum des Gleichgewichtes ein mit fortschreitender Oxydation festbleibendes Kohlendioxydverhältnis und eine Horizontale in der Figur erwarten. Die Form der Kurve läßt vermuten, daß

nicht drei, sondern nur zwei Bodenphasen vorhanden sind, daß zwischen Aluminiumoxyd und den Spinellen $NiO \cdot Al_2O_3$ bzw. $CoO \cdot Al_2O_3$ Mischkristallphasen sich ausbilden. Auch bei dem System $MgO \cdot Al_2O_3$, welches von E. S. Shepherd und G. A. Rankin und später von G. A. Rankin und H. E. Merwin[1]) näher untersucht ist, hat man feste Lösungen von Aluminiumoxyd und Spinell beobachtet, so daß unsere Vermutung begründet ist.

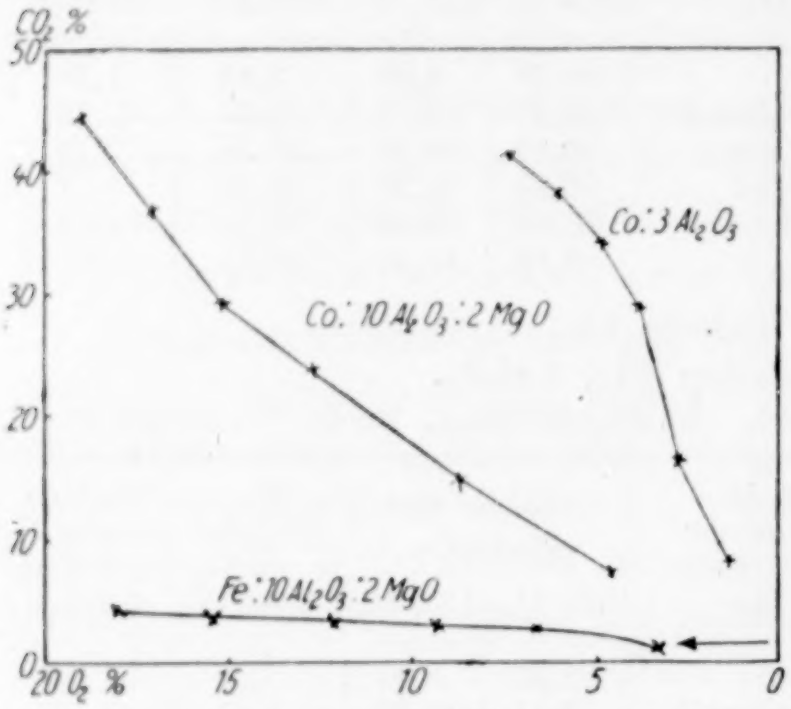


Fig. 7. Aktivierung von Kobalt und Eisen gegenüber Sauerstoff durch einen Doppelzusatz von Aluminiumoxyd und Magnesia bei 900°. Verstärkter Eifekt.

Die verschiedenen Spinelle vermögen untereinander Mischkristalle zu bilden, der Kobaltoxydulspinell z. B. mit dem gewöhnlichen Magnesiaspinell. Dadurch war die Möglichkeit gegeben, die Aktivierung des Kobaltmetalles noch wesentlich zu steigern. Über die Aktivierung durch Verbindungsbildung der beiden Oxyde CoO und Al_2O_3 ließ sich noch eine zweite durch Mischkristallbildung des Schwermetallspinells mit Magnesiaspinell lagern. Diese Superposition der beiden Aktivierungseffekte hat sich nun in der Tat gut durchführen lassen.

Tabelle 7a.

Bodenkörper: $Co + 10\,Al_2O_3 + 2\,MgO$.

Temp. 900°. Einwage 0,1401 g Co. Aloskaschiffchen. Beob.: H. Wesselkock.

Nr.	Einwirkungsdauer in Stdn.	Ladung von A mit CO_2 cm³	Druck im Reaktionsrohr Anfang | Ende mm Hg	Analyse des Endgases CO %	Analyse des Endgases CO_2 %	O_2-Abgabe cm³ Summe	O_2-Aufnahme % im Bodenkörper
1	53	10,1		92,55	7,45	4,67	4,55
2	48	13,1	Druck während	84,93	15,07	10,23	9,44
3	43	10,7	der Reaktion	75,89	24,11	14,30	12,75
4	78	9,0	konstant	70,73	29,27	17,44	15,11
5	47	8,2		62,87	37,13	20,05	16,97
6	56	10,5		55,52	44,48	22,97	18,98

[1]) Vgl. hierzu H. E. Boeke und W. Eitel, Grundlagen der physikalisch-chemischen Petrographie, Zweite Auflage, S. 199.

Tabelle 7b.

Bodenkörper: $Fe + 10Al_2O_3 + 2MgO$.

Temp. 900°. Einwage 0,1498 g Fe. Aloskaschiffchen. Beob.: H. Wesselkock.

Nr.	Einwirkungsdauer in Stdn	Ladung von A mit CO_2 cm³	Druck im Reaktionsrohr Anfang | Ende mm Hg	Analyse des Endgases CO %	Analyse des Endgases CO_2 %	O_2-Abgabe cm³ Summe	O_2-Aufnahme % im Bodenkörper
1	53	7,2		98,74	1,26	3,54	3,23
2	48	7,9	Druck während	97,13	2,87	7,38	6,60
3	43	7,2	der Reaktion	96,85	3,15	10,87	9,43
4	78	7,3	konstant	96,72	3,28	13,38	12,09
5	47	9,7		96,58	3,42	18,07	15,43
6	56	8,2		95,79	4,21	21,99	18,01

Wir haben uns einige Oxydmischungen der Zusammensetzung $CoO + 10Al_2O_3 + 2MgO$ und $FeO + 10Al_2O_3 + 2MgO$ hergestellt, diese mit Wasserstoff erschöpfend reduziert und dann auf die so erhaltenen Metallpräparate kleine Kohlendioxydmengen nacheinander einwirken lassen.

Die Beobachtungsergebnisse sind in Tabelle 7a und 7b und Fig. 7 wiedergegeben.

Die Verstärkung des Effektes ist in der Tat sehr erheblich. Sie läßt sich sogar quantitativ angeben. Beim zusatzlosen Kobaltmetallpulver entspricht die Gleichgewichtslage Oxydul–Metall 95% Kohlendioxyd; an den empfindlichsten Stellen des Kobalt–Aluminiumoxyd–Magnesiagemisches 7,5%. Es stehen also die Sauerstofftensionen über beiden Präparaten im Verhältnis

$$\left(\frac{95}{5}\right)^2 : \left(\frac{7,5}{92,5}\right)^2 = 55030 : 1 .$$

Sie läßt sich also auf rund ein Fünfzigtausendstel des dem Kobaltoxydul–Kobalt eigentümlichen Betrages herunterdrücken.

Sehr stark ist natürlich die Aktivierung des Eisens unter analogen Verhältnissen. Tabelle 7b zeigt die Messungen für Präparate der Zusammensetzung $Fe + 10Al_2O_3 + 2MgO$, die Gleichgewichtslagen sind in Fig. 7 mit eingetragen.

Allgemeines über die Bedingungen der Metallaktivierung.

Mischkristall- oder Verbindungsbildung zwischen dem durch Oxydation des feinverteilten Metalles entstehenden und dem Zusatzoxyde sind die Bedingungen für die Aktivierung. Fehlen diese wie bei dem System Fe–BeO, so tritt auch keine Beeinflussung der Gleichgewichtslagen ein.

Es war nun eine Frage, ob das in einem Fremdoxyd fein verteilte Metall, wenn es gegenüber Sauerstoff aktiviert worden ist, auch gegenüber anderen Stoffen, mit denen es in Reaktion zu treten vermag, erhöhte Aktivität zeigt oder nicht.

Auf unsere Veranlasusng hat Herr Dr. H. Klas die Frage an dem Verlaufe der Zementierungsreaktion

$$3\,Fe + CH_4 \rightleftarrows Fe_3C + 2H_2$$

geprüft. Es wurde einmal zusatzloses, gut reduziertes Eisen mit kleinen Methanportionen allmählich vollständig aufzementiert und andererseits in Magnesia fein verteiltes Eisenmetall in der gleichen Weise mit Methan behandelt. Bei der Einwirkung jeder einzelnen Methanportion wurde die Gleichgewichtslage bestimmt. Es ergab sich, daß die Anwesenheit der Magnesia die Aktivität des Eisens gegenüber dem Kohlenstoff in keiner Weise beeinflußt. Da die Beobachtungsdaten, die gemessenen Zahlen, später im Zusammenhange einer umfangreichen Untersuchung über Metallcarbide veröffentlicht werden sollen, können wir uns darauf beschränken, den Vergleich der Reaktionsabläufe rein graphisch zu zeigen. Die Fig. 8 zeigt uns die Ergebnisse der experimentellen Untersuchung. In den Abszissen haben wir den durch die Zementierungsreaktion eingeführten Kohlenstoff der Bodenphasen, die Ordinaten geben die Gleichgewichtslagen in der aus Methan und Wasserstoff bestehenden Gleichgewichtsatmosphäre an. Bis zur Aufnahme von etwa 4% Kohlenstoff erhalten wir eine der Abszissenachse parallele Horizontale, welche bei höherem Kohlenstoffgehalt allmählich in die Gleichgewichtshorizontale der Reaktion

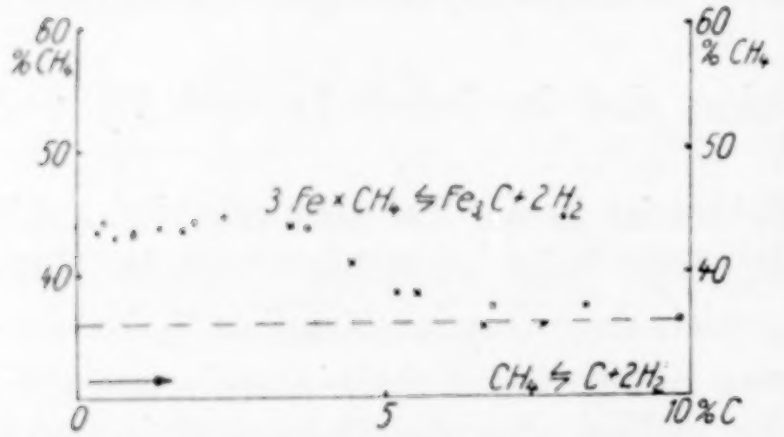


Fig. 8. Aufzementierung von Eisen durch Methan mit und ohne Gegenwart von MgO bei 580°. × Fe ○ Fe + 5 MgO – – – C-Kurve.

$$CH_4 \rightleftarrows C + 2H_2$$

einläuft. Man erkennt das völlig gleichartige Verhalten des reinen Eisens und der Eisen–Magnesiamischung Fe + 5 MgO.

Versucht man aber das Eisen mit Kohlenoxyd zu zementieren, und läßt Kohlenoxyd durch das Metall absorbieren, so üben anwesende Magnesia oder Tonerde wieder den allerstärksten Einfluß

aus, wie das aus Fig. 9 hervorgeht, welche uns mit dem Ergenbisse von Versuchen bekannt macht, die von Herrn Dr. Petry durchgeführt worden sind. Die Figur zeigt uns die Isotherme, das p-x-Feld des Systems Fe–C–O bei 650°. Das schraffierte Feld ist das Existenzgebiet der Oxoaustenitphase, es grenzt rechts an das Zementitfeld. Die sich abspielenden Vorgänge geben wir am besten durch die Gleichung

$$4\,Fe + CO = Fe_3C + FeO$$

wieder. Sie läßt sich auflösen in die beiden anderen

$$3\,Fe + 2\,CO = Fe_3C + CO_2,$$
$$Fe + CO_2 = FeO + CO,$$

welche nebeneinander hergehen. Es handelt sich bei der Einwirkung von Kohlenoxyd auf Eisen also nicht um eine reine Zementierungsreaktion, sondern um ein Zusammenspiel von Kohlenstoff- und Sauerstoffaustausch zwischen der Gas- und den Bodenphasen. Es kann die Mischkristallbildung zwischen MgO und FeO bzw. die Bildung der Verbindung $FeO \cdot Al_2O_3$ erfolgen und ihren Einfluß geltend machen. Die Kurvenzüge I und II zeigen uns, wie stark die Wüstit–Carbidgrenze nach rechts, der Seite verminderten Kohlendioxydgehaltes der Gasphase verschoben wird, und zwar um so mehr, je größer die Menge der anwesenden Magnesia ist. Am stärksten ist, unseren früheren Erfahrungen vollständig entsprechend, der Einfluß des Aluminiumoxydes; ihn beweist uns Kurve III.

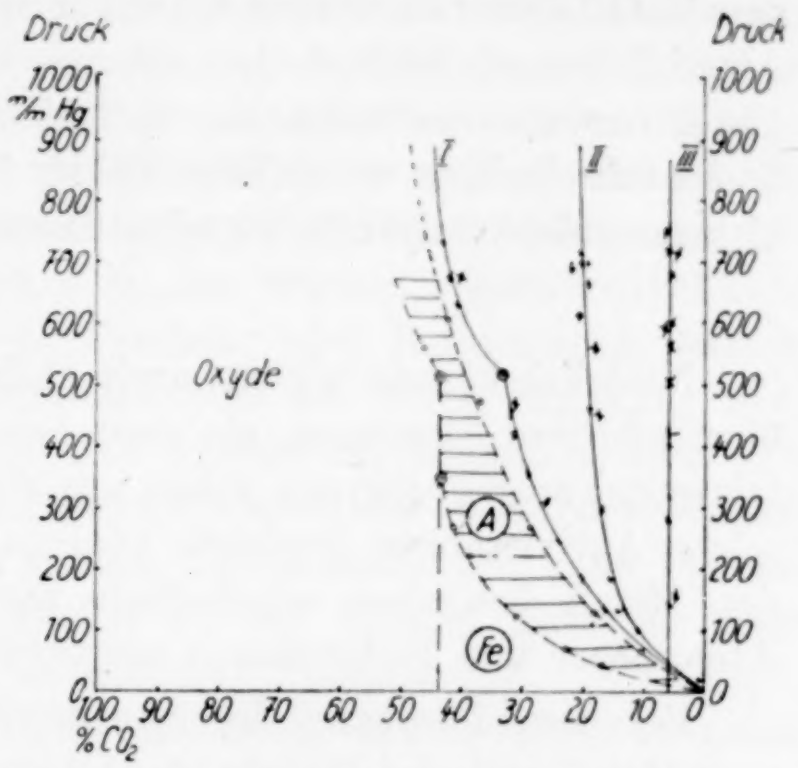


Fig. 9. Einfluß der Gegenwart von MgO und Al_2O_3 auf die Gleichgewichtslagen bei der Einwirkung von CO auf Eisen bei 650°.
I $4\,Fe + MgO$, II $Fe + 5\,MgO$, III $Fe + 5\,Al_2O_3$.

Es ist also die Aktivierung der Metalle durch die Fremdoxyde eine selektive gegenüber dem Sauerstoff. Damit scheint im Widerspruch zu stehen die gesicherte Beobachtung, daß Aluminiumoxyd mit oder ohne Zusatz von Alkali das Eisen auch gegenüber Stickstoff und Wasserstoff aktiviert, so daß es als Katalysator bei der Ammoniaksynthese verwendbar wird. Der Widerspruch schwindet, wenn man die Aktivierung des Eisens gegenüber den Ammoniak-

komponenten als eine sekundäre ansieht. Das Eisen, welches feinverteilt in inniger Mischung mit Aluminiumoxyd und im Gleichgewicht mit kleinen Spinellmengen $FeO \cdot Al_2O_3$ steht, enthält kaum gelösten Sauerstoff; auch verhindert das anwesende Aluminiumoxyd, daß mit den Gasen herangeführte kleine Sauerstoffmengen sich in dem Metall lösen; sie werden sofort zur Spinellbildung verwendet; das Aluminiumoxyd schützt also, solange noch Spinellbildung erfolgen kann, vor Sauerstoffaufnahme in die Metallphase. Es scheint nun die Sauerstoffreiheit ein wesentlicher Faktor für die Verwendung des Eisens als Ammoniakkatalysator zu sein, Sauerstoff das Eisen zu vergiften.

Natürlich können wir uns auch Aktivierungen der Metalle gegenüber anderen Elementen als dem Sauerstoff denken; unsere Erfahrungen an den Oxyden geben uns die Richtlinien dafür, wie wir solche Aktivierungen erreichen können. Der Stoff, gegen den wir das Metall besonders empfindlich machen wollen, soll zwischen Atmosphäre und Bodenphasen ausgetauscht werden können.

Bei dem Übergang des Sauerstoffes aus dem Kohlendioxyd zum Metall und der Bildung des Oxydes innerhalb des isomorphen Fremdoxydes wird der aufgenommene Sauerstoff Gitterbestandteil, er füllt eine Lücke, welche durch die Reduktion der oxydischen Mischkristalle in dem Gitter entstanden war. Auch bei der Existenz von Verbindungen zwischen dem Oxyd des edleren Metalles mit dem Fremdoxyd füllt der Sauerstoff eine Lücke, wenn er das feinverteilte Metall zu der Verbindung, z. B. einem Spinell oxydiert.

Wollen wir ein Metall, was ja besonderes Interesse haben würde, gegenüber Stickstoff aktivieren, würden wir es auf das feinste in einem sehr beständigen und bei höheren Temperaturen nicht dissozierenden Nitrid verteilen, mit dem das Nitrid des zu aktivierenden Metalles entweder Mischkristalle oder Molekularverbindungen bilden kann. Die Einbettung von Eisennitrid in ein stabiles Nitrid würde die Stickstofftension des Eisennitrids, welche rund 10^4 Atmosphären schon bei mäßigen Temperaturen[1]) beträgt, ganz wesentlich herabzusetzen gestatten, haben wir doch gesehen, wie wir bei dem System $Co–Al_2O_3–MgO$ die Sauerstofftension auf den fünfzigtausendsten Teil herabzumindern vermochten. Wir haben nach den Prinzipien zu verfahren, wie wir sie oben kennen gelernt

---

[1]) L. B. Smith, Journ. Am. Chem. Soc. **43** (1921), 475.

haben. Ein hübsches Beispiel für ein solches System ist das FRANKENBURGER'sche[1]) Li_3FeN_2.

Besonders übersichtlich sind die Verhältnisse bei Sulfidsystemen, welche mit einer H_2S–H_2-Atmosphäre ins Gleichgewicht gebracht werden können. Die Aktivität eines Metalles gegenüber Schwefel kann vergrößert werden, wenn man das Sulfid des zu aktivierenden Metalles mit einem geeigneten Alkali- oder Erdalkalisulfid innigst mischt und dann mit Wasserstoff das Sulfid des edleren Metalles reduziert. Die beständigen Sulfide sind so zu wählen, daß sie mit dem reduzierbaren entweder isomorph sind oder Verbindungen mit ihm eingehen. Es läßt sich z. B. das Wismut gegenüber Schwefel aktivieren, wenn man es in Calcium- oder Bariumsulfid verteilt, weil es mit diesen Verbindungen von der Form $Ca_3(Bi_2S_6)$ bzw. $Ba_3(Bi_2S_6)$ zu bilden vermag. Die Aktivierung kommt in einer Verschiebung der H_2S–H_2-Gleichgewichte nach der Seite des Wasserstoffes zum Ausdruck. In solchen Sulfidmischungen kann Wasserstoff die Bindung des Schwefels an das Wismut nicht so leicht lockern und aufheben wie beim reinen Wismutsulfid.

Diese Ausführungen zeigen, daß solche Sulfidsysteme in nahen Beziehungen zu den Sulfidphosphoren, sehr verdünnten Gemischen von Schwermetallsulfiden mit Alkalisulfiden, stehen müssen. Bei diesen erfolgt die Lockerung und Beiseiteführung des reaktionsfähigen Schwefels nicht durch Wasserstoff, sondern durch das Licht. Im Dunkeln wird durch die hohe Aktivität der photochemisch erzeugten Metallkeime zu dem Schwefel die Wiedervereinigung herbeigeführt. Der Vorgang wird von Chemolumineszenzerscheinungen begleitet. Auch bei den Phosphoren ist also die Aktivierung des Schwermetalles durch seine feine Verteilung in den Erdalkalisulfiden die wesentliche Ursache der merkwürdigen Erscheinung.

Die Durchführung dieser Untersuchungen wurde uns durch die Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft ermöglicht, der wir für die wertvolle Hilfe unseren Dank auszusprechen nicht unterlassen möchten.

---

[1]) W. FRANKENBURGER, L. ANDRUSSOW u. F. DÜRR, Z. Elektrochem. **34** (1928), 632.

Münster i. W., *Chemisches Institut der Westfälischen Wilhelms-Universität, 1. August 1929.*

Bei der Redaktion eingegangen am 7. August 1929.

Kinetik, Temperaturkoeffizienten und Quantenwirkung der photochemischen Reaktionen zwischen Brom und Propyl-, Isopropyl- und Butylalkohol bei Strahlungen verschiedener Wellenlänge.

Von Jugal Kishore Verma und N. R. Dhar.[1])

In früheren Untersuchungen[2]) haben wir für verschiedene photochemische Reaktionen die Kinetik, ihre Temperaturkoeffizienten und die Quantenwirkung untersucht.

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der Reaktionsordnung, den Temperaturkoeffizienten und der Quantenwirkung bei Reaktionen zwischen Brom und Propylalkohol, Isopropylalkohol und Butylalkohol bei Strahlungen verschiedener Wellenlänge.

Als Lichtquelle diente eine gasgefüllte Wolframdrahtlampe von 1000 Watt mit 4,6 Amp. Die Lampe befand sich in einem mit Asbest ausgekleideten Holzkasten und wurde durch einen elektrischen Ventilator gekühlt. Zwischen Lichtquelle und Reaktionsgefäß wurden eine große bikonvexe Glaslinse mit 13 cm Brennweite und eine Plankonvexlinse mit 8 cm Brennweite aufgestellt, um paralleles Licht zu erzeugen. Zur Isolierung verschiedener Wellenlängen dienten Gelatineschichten (Wallace-M- und S-Filter). Die Änderungen in den Reaktionsflüssigkeiten wurden untersucht durch Zusatz von Kaliumjodid und Titration des freigemachten Jodes durch eine Thiosulfatlösung.

Zur Bestimmung der absorbierten Energie wurde ein Boys-radiomikrometer benutzt, das durch eine Hefnerlampe geeicht war.

Das für diese Versuche benutzte Brom war ein besonders reines Präparat von Kahlbaum, das man mit starker Schwefelsäure behandelte und mehrfach mit Wasser wusch. Die benutzten Alkohole waren reine Präparate von Kahlbaum. Man erhielt die folgenden Versuchsergebnisse.

---

[1]) Aus dem englischen Manuskript übersetzt von I. Koppel-Berlin.

[2]) Journ. Chem. Soc. **123** (1923), 1856; Z. anorg. u. allg. Chem. **121** (1922), 156; **169,** (1928), 381; Journ. Ind. chem. Soc. **6** (1929), 183.

A. Propylalkohol und Brom.

20 cm³ verdünnter Propylalkohol und + 20 cm³ n/50-Br_2-Wasser.

Konzentration	Beleuchtung	Temperat. °C	k_1 Monomolek.	k_1 nach Abzug der Dunkelreakt.	Temperaturkoeffizient	Temperaturkoeffizient nach Abzug d. Dunkelreakt.	Gesamtordn.	Quantenwirk.
10 cm³ Propylalkohol auf 100 cm³ verdünnt	Dunkel	20 30 40	0,00422 0,0126 0,0359	—	2,93 2,84	—	—	—
	Sonne	20 30 40	0,0245 0,0450 0,0813	0,0203 0,0324 0,0451	—	1,6 1,4	—	
	$\lambda = 4725$ Å	20 30 40	0,0062 0,0171 0,0451	0,0020 0,0045 0,0082	—	2,15 2,05		42 106 800
	$\lambda = 5650$ Å	20 30 40	0,00720 0,0190 0,0487	0,0030 0,0064 0,0128	—	2,13 2,0		49 110 690
	$\lambda = 7304$ Å	20 30 40	0,0055 0,0157 0,0429	0,0013 0,0031 0,0070	—	2,35 2,30		30 95 690
5 cm³ Propylalkohol auf 100 cm³ verdünnt	Dunkel	20 30 40	0,00293 0,00950 0,0259	—	3,2 2,74	—	1,51	—
5 cm³ auf 200 cm³ verdünnt	Dunkel	20 30 40	0,0021 0,0067 0,0185	—	3,0 2,77	—	1,46	
5 cm³ auf 100 cm³ verdünnt	Sonne	20 30 40	0,0202 0,0390 0,0702	0,0172 0,0295 0,0443	—	1,7 1,58	1,26	—
5 cm³ auf 200 cm³ verdünnt	Sonne	20 30 40	0,0160 0,032 0,059	0,0139 0,0253 0,0405	—	1,82 1,60	1,36	—

B. Isopropylalkohol und Brom.

20 cm³ verdünnter Isopropylalkohol + 20 cm³ n/50-Bromwasser.

Konzentration	Beleuchtung	Temperat. °C	k_1 Monomolek.	k_1 nach Abzug der Dunkelreakt.	Temperaturkoeffizient	Temperaturkoeffizient nach Abzug d. Dunkelreakt.	Gesamtord.	Quantenwirk.
20 cm³ auf 100 cm³ verdünnt	Dunkel	20 30 40	0,0024 0,0071 0,0199	—	2,96 2,8	—	—	—
	Sonne	20 30 40	0,0290 0,0414 0,0640	0,0266 0,0343 0,0441	—	1,28 1,27	—	—

B. Isopropylalkohol und Brom. (Fortsetzung.)

20 cm³ verdünnter Isopropylalkohol + 20 cm³ n/50-Bromwasser.

Konzentration	Beleuchtung	Temperat. °C	k_1 Monomolek.	k_1 nach Abzug der Dunkelreakt.	Temperaturkoeffizient	Temperaturkoeffizient nach Abzug d. Dunkelreakt.	Gesamtord.	Quantenwirk.
		20	0,0072	0,0048				42
	$\lambda = 4725$ Å	30	0,0181	0,0110	—	2,29	—	85
		40	0,0430	0,0231		2,1		256
		20	0,0083	0,0059				41
	$\lambda = 5650$ Å	30	0,0209	0,0138	—	2,28	—	97
		40	0,0469	0,0270		2,0		374
		20	0,0067	0,0043				33
	$\lambda = 7304$ Å	40	0,0160	0,0089	—	2,31	—	60
		40	0,0395	0,0196		2,20		272
20 cm³ auf 200 cm³ verdünnt	Dunkel	20	0,0015		3,2			
		30	0,0048	—		—	1,66	—
		40	0,0133		2,92			
20 cm³ auf 200 cm³ verdünnt	Sonne	20	0,0238	0,0223				
		30	0,0343	0,0295	—	1,33	1,26	—
		40	0,0597	0,0464		1,50		

C. Butylalkohol und Brom.

20 cm³ verdünnter Butylalkohol + 20 cm³ n/50-Bromwasser.

Konzentration	Beleuchtung	Temperat. °C	k_1 Monomolek.	k_1 nach Abzug der Dunkelreakt.	Temperaturkoeffizient	Temperaturkoeffizient nach Abzug d. Dunkelreakt.	Gesamtord.	Quantenwirk.
5 cm³ auf 100 cm³ verdünnt	Dunkel	20	0,0020		2,8			
		30	0,0056	—		—	—	
		40	0,0136		2,4			
	Sonne	20	0,0203	0,0183				
		30	0,0299	0,0243	—	1,17	—	
		40	0,0426	0,0290		1,10		
	$\lambda = 4725$ Å	20	0,0083	0,0063				65
		30	0,0161	0,0105	—	1,7	—	69
		40	0,0293	0,0157		1,5		110
	$\lambda = 5650$ Å	20	0,0124	0,0104				83
		30	0,0222	0,0166	—	1,6	—	77
		40	0,0368	0,0232		1,4		136
	$\lambda = 7304$ Å	20	0,0072	0,0052				41
		30	0,0150	0,0093		1,8	—	87
		40	0,0286	0,0150		1,6		95
5 cm³ auf 200 cm³ verdünnt	Dunkel	20	0,0014		2,85			
		30	0,0040	—		—	1,59	
		40	0,0100		2,5			

C. Butylalkohol und Brom. (Fortsetzung.)

20 cm³ verdünnter Butylalkohol + 20 cm³ n/50-Bromwasser.

Konzentration	Beleuchtung	Temperat. °C	k_1 Monomolek.	k_1 nach Abzug der Dunkelreakt.	Temperaturkoeffizient	Temperaturkoeffizient nach Abzug d. Dunkelreakt.	Gesamtord.	Quantenwirk.
5 cm³ auf 400 cm³ verdünnt	Dunkel	20	0,0010					
		30	0,0030	—	3	—	1,49	
		40	0,0081		2,7			
5 cm³ auf 200 cm³ verdünnt	Sonne	20	0,0166	0,0152				
		30	0,0244	0,0204	—	1,34	1,26	
		40	0,0335	0,0235		1,1		
5 cm³ auf 400 cm³ verdünnt	Sonne	20	0,0132	0,00122				
		30	0,0192	0,00162	—	1,34	1,3	
		40	0,0258	0,00177		1,1		

Es ist bemerkenswert, daß die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Propylalkohol und Brom sowohl im Lichte, wie auch im Dunkeln mit der Konzentration des Broms wächst. Die Versuchsergebnisse werden hier mitgeteilt.

Es wurden angewandt je 20 cm³ von Bromlösung und von 10 cm³ Propylalkohol, verdünnt auf 100 cm³.

Temperatur 30° C.

Beleuchtung	k-Werte für n/25-Br_2	n/50-Br_2	n/100-Br_2
Licht einer 100 Wattlampe 3 cm Durchmesser . . .	0,0173	0,0168	0,0150
Dunkel	0,0113	0,0110	0,0098
Unterschied	0,0060	0,0058	0,0052

Aus den mitgeteilten Ergebnissen folgt, daß EINSTEIN's photochemisches Äquivalentgesetz bei der Reaktion zwischen Brom und den drei Alkoholen nicht anwendbar ist. Für das absorbierte Energiequant reagieren viele Molekeln. Überdies wächst die Quantenwirkung mit der Temperatur und der Frequenz der einfallenden Strahlung. Das Anwachsen der Quantenwirkung mit zunehmender Temperatur ist möglicherweise zurückzuführen auf die Zunahme der Absorption der Strahlung bei Steigerung der Temperatur des reagierenden Systems. Unsere Ergebnisse zeigen, daß die Temperaturkoeffizienten photochemischer Reaktionen sich weniger ändern, als die der entsprechenden chemischen Reaktionen. Je größer die Beschleunigung im Licht verschiedener Wellenlängen, um so geringer ist der Temperaturkoeffizient. Eine andere wichtige Tatsache ist,

daß der Temperaturkoeffizient der reinen Lichtreaktion immer größer als 1 ist, so daß der Temperaturkoeffizient einer photochemischen Reaktion nicht = 1 zu sein braucht, wie verschiedene Forscher auf diesem Gebiete annehmen. Die mitgeteilten Resultate zeigen, daß Strahlung der Wellenlänge 7304 Å die Reaktionen zwischen Brom und den drei genannten Alkoholen merklich beschleunigt. Da diese Strahlung nicht imstande ist, die Brommolekel zu spalten, wozu eine Wellenlänge von 6230 Å gehört, so sprechen unsere Erfahrungen nicht für die Ansicht, daß bei photochemischen Reaktionen des Broms das Bromatom der wirksame Stoff ist.

Zusammenfassung.

1. Die Reaktion zwischen Brom und Propylalkohol ist monomolekular für Brom und fast halbmolekular für Propylalkohol, sowohl im Licht, wie im Dunkeln.

Die Temperaturkoeffizienten der Reaktion zwischen 20° und 30° sind = 3 (im Dunkeln), 1,6 (im Sonnenlicht), 2,15 ($\lambda = 4725$ Å), 2,13 ($\lambda = 5650$ Å), 2,35 ($\lambda = 7304$ Å). Die Quantenwirkung ist abnorm groß.

2. Die Reaktion zwischen Brom und Isopropylalkohol ist monomolekular für Brom und fast halbmolekular für Propylalkohol im Lichte und im Dunkeln. Die Temperaturkoeffizienten zwischen 20° und 30° sind = 3 (im Dunkeln), 1,28 (im Sonnenlicht), 2,29 ($\lambda = 4725$ Å), 2,28 ($\lambda = 5650$ Å), 2,31 ($\lambda = 7304$ Å). Die Quantenwirkung ist außerordentlich groß.

3. Die Reaktion zwischen Brom und Butylakohol ist monomolekular für Brom und beinahe halbmolekular für Butylalkohol, sowohl im Lichte wie im Dunkeln. Die Temperaturkoeffizienten zwischen 20° und 30° sind = 3 (im Dunkeln), 1,17 (im Sonnenlicht), 1,7 ($\lambda = 4725$ Å), 1,6 ($\lambda = 5650$ Å), 1,8 ($\lambda = 7304$ Å). Die Quantenwirkung bei dieser Reaktion ist gleichfalls sehr hoch.

4. Die Quantenwirkung dieser Reaktionen wächst mit der Temperatur und der Frequenz der einfallenden Strahlung.

5. Die Gesamtordnung dieser Reaktionen nähert sich im Sonnenlicht der Einheit.

6. Die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen Brom und Propylalkohol wächst mit Zunahme der Bromkonzentrationen sowohl im Lichte wie im Dunkeln.

Allahabad (*Indien*), *Allahabad University, Chemical Laboratories.*

Bei der Redaktion eingegangen am 13. Mai 1929.

Über das reziproke Salzpaar $MgSO_4$–$Na_2(NO_3)_2$–H_2O. III.

Von Wilhelm Schröder.

Mit 8 Figuren im Text.

Über die Isothermen des Systems Mg–Na_2–SO_4–$(NO_3)_2$–H_2O bei 14,6, 25, 50, 74,6 und 97° ist im vorigen Jahre von Benrath[1]) und mir[2]) berichtet worden. Um die gesamten Löslichkeitsverhältnisse und Existenzbereiche der zwölf auftretenden Salze zwischen 0° und 100° in der Raumpolytherme des reziproken Salzpaares zusammenfassen zu können und so zu dem Endziel der Untersuchungsreihe zu gelangen, war es zunächst notwendig, die Polythermen der vier ternären Randsysteme endgültig sicherzustellen. Denn bei dem Aufbau des Temperaturturmes bilden sie als die äußeren Mauern, in denen die das Innengerüst darstellenden Dreisalzlinien verankert liegen, die wichtigste Stütze.

Die Polytherme des ternären Systems $Mg(NO_3)_2$–$MgSO_4$–H_2O zwischen 0° und 100°.

Da die von Benrath und mir für die erwähnten Temperaturen gefundenen fünf Isothermen zur Konstruktion der Polytherme dieses Randsystems nicht ausreichten, habe ich zunächst die Zwischenisothermen für 60, 41 und 35° experimentell neu festgelegt.

I. Das System $Mg(NO_3)_2$–$MgSO_4$–H_2O bei 60°.

Bei der Untersuchung der entsprechenden Isotherme bei 74,6° hatte die Erfahrung gelehrt, daß das auch hier zu erwartende Magnesiumsulfatmonohydrat, der Kieserit, sich zwar bei großen Magnesiumnitratkonzentrationen aus dem käuflichen Heptahydrat, dem Reichardtit, bilden kann, aber selbst dann oft nach monatelangem Schütteln nicht entsteht. Da hier der tieferen Temperatur wegen die Gefahr metastabiler Überschreitungen der höheren Hydrate noch größer ist, wurden sämtliche Versuche derart angesetzt, daß den in

---

[1]) A. Benrath, Z. anorg. u. allg. Chem. **170** (1928), 257.

[2]) W. Schröder, Z. anorg. u. allg. Chem. **177** (1928), 71.

ihrer Konzentration vorbereiteten Versuchslösungen als feste Phase das Magnesiumsulfat in Form des „entwässerten" Salzes des Handels zugefügt wurde. Während sich nämlich das Hepta- oder Hexahydrat bei dieser Temperatur nur äußerst schwer zu dem stabilen

Tabelle 1.[1])

Das System $Mg(NO_3)_2$–$MgSO_4$–H_2O bei 60°.

Nr.	Rd.	Angeg.	Lösung Gew.-Proz. % N	% S	x m-Berechn. x	m	Rückstand Gew.-Proz. % N	% S	x m-Berechn. x	m	Dichte	Feste Phase
1	76	—	47,71	—	0	9,03	—	—	—	—	1,4351	N6
2	237	S1	46,46	1,20	3,09	8,99	—	—	—	—	1,4420	N6 u. S1
3	171	S1*	25,49	11,83	36,39	12,88	—	—	—	—	1,3521	S1
4	217	S1*	18,22	17,84	54,70	13,10	—	—	—	—	1,3557	S1 u. S6
5	140	S1*	9,43	25,48	76,91	13,13	0,52	51,04	99,19	6,29	1,3719	S6
6	150	S1*	—	34,93	100	12,46	—	51,74	100	6,23	1,4047	S6

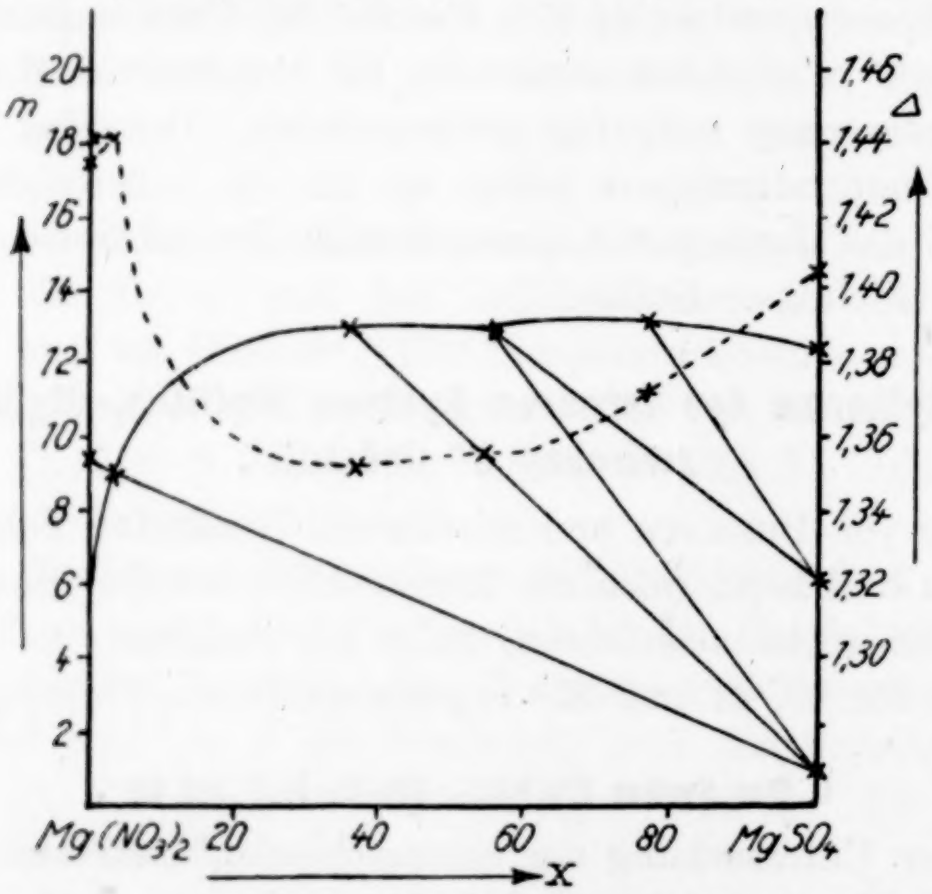


Fig. 1. Das System $Mg(NO_3)_2$–$MgSO_4$–H_2O bei 60°.

Monohydrat dehydratisieren lassen, wässert sich dieses jenseits seiner Existenzgrenze verhältnismäßig rasch. Der Wassergehalt des käuf-

[1]) In den Tabellen gibt die erste Spalte die laufende Versuchsnummer (= Nr.) an, die zweite die Rührdauer (= Rd.) in Stunden, die dritte, welches Hydrat des Magnesiumsulfats zu Beginn des Schüttelns in fester Phase vorlag. Für die Namen der Salze wurden folgende Abkürzungen gebraucht: N = Magnesiumnitrat, S = Magnesiumsulfat, N6 = Magnesiumnitrathexahydrat, S1 = Magnesiumsulfatmonohydrat, S6 = Magnesiumsulfathexahydrat, S7 = Magnesiumsulfatheptahydrat.

lichen „entwässerten" Präparates ist, wie die Analyse ergab, etwas größer, als der Formel des Kieserits entspricht. Um das in kleinen Anteilen wahrscheinlich vorhandene Hexahydrat möglichst zu zerstören und der bei Zimmertemperatur schnell einsetzenden Hydratation des Kieserits vorzubeugen, wurden die Versuchslösungen vor dem Hinzufügen der festen Phase auf 80° angewärmt und bei dieser Temperatur einige Zeit lang mit dem Kieserit kräftigst durchmischt. Die entsprechend vorbehandelten Versuche sind in Tabelle 1 durch Sternchen gekennzeichnet. Da der Kieserit an seiner feinpulverigen Beschaffenheit und den milchartigen Suspensionen in den Lösungen, das Hexahydrat andererseits an seiner charakteristischen Kristallform leicht zu erkennen sind, erübrigte sich hier durchweg die Analyse der Bodenkörper. In den $x\,m$-Diagrammen gibt allgemein x die $MgSO_4$-Komponente des Mischungsverhältnisses der wasserfreien Salze in Molzahlen an, m die Verdünnung, d. h. die Anzahl Wassermoleküle, in welchen 1 Mol des festen Salzgemisches aufgelöst ist.

2. Das System $Mg(NO_3)_2$–$MgSO_4$–H_2O bei 41°.

Da bei 41° die drei niederen Hydratationsstufen des Magnesiumsulfats nebeneinander stabil auftreten, erforderte die Festlegung dieser deshalb sehr wertvollen Isotherme besondere Sorgfalt. Damit nicht etwa die Zweisalzpunkte durch unwahre Gleichgewichte von in der Umwandlung begriffenen Hydratgemischen vorgetäuscht würden, wurden zu ihrer Bestimmung die entsprechenden stabilen Salze in die jeweils vorher hergestellten und auf 41° angewärmten Lösungen eingefüllt und Schütteldauern von durchschnittlich 6 bis 8 Wochen angewandt. Versuch Nr. 9 lehrt, daß sich auch hier selbst an der Grenze des Magnesiumnitratfeldes, also bei der größten Gesamtkonzentration, das Hepta- oder Hexahydrat nach 8 Wochen langem Schütteln nicht in den stabilen Kieserit umwandelt. Der Löslichkeitspunkt 9 entspricht dem metastabilen Zweisalzpunkte $MgSO_4 \cdot 6H_2O$–$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ und liegt als solcher auf dem Schnittpunkte der metastabilen, gestrichelt gezeichneten Verlängerungen der beiden stabilen m-Kurven. Wie Fig. 2 veranschaulicht, drängt das Heptahydrat die niederen Hydrate des Magnesiumsulfats bis über die Hälfte des Feldes zum $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$-Feld hin, so daß dem Kieserit, der noch bei 60° mehr als die Hälfte des gesamten Konzentrationsgebietes für sich beansprucht, hier nur ein sehr kleines Gebiet verbleibt.

Tabelle 2.

Das System $Mg(NO_3)_2$–$MgSO_4$–H_2O bei 41°.

Nr.	Rd.	Anges.	Lösung				Rückstand				Dichte	Feste Phase
			Gew.-Proz.		x m-Berechn.		Gew.-Proz.		x m-Berechn.			
			% N	% S	x	m	% N	% S	x	m		
7	1916	—	44,17	—	0	10,41	—	—	—	—	1,4089	N6
8	1440	S1*	42,18	2,43	6,62	10,09	51,07	2,77	6,26	6,97	1,4206	N6 u. S1
9	1680	S6	41,18	3,60	9,72	9,97	41,69	16,44	32,71	5,57	1,4266	N6 u. S6
10	1412	S1, S6	35,83	5,31	15,44	11,44	11,38	38,06	80,48	7,14	1,3908	S1 u. S6
11	1109	S7	30,77	7,07	22,06	12,94	1,34	50,90	97,88	6,14	1,3549	S6
12	1636	S7	27,55	8,76	28,14	13,68	2,73	48,83	95,68	6,34	1,3424	S6
13	1269	S7, S6	21,03	12,61	42,50	14,94	2,66	44,70	95,39	7,50	1,3258	S6 u. S7
14	1152	S7	15,92	16,10	55,47	15,65	0,25	48,37	99,59	7,07	1,3194	S7
15	1146	S7	8,31	22,70	77,11	15,67	0,19	48,21	99,68	7,13	1,3290	S7
16	650	S7	—	30,99	100	14,88	—	48,45	100	7,11	1,3573	S7

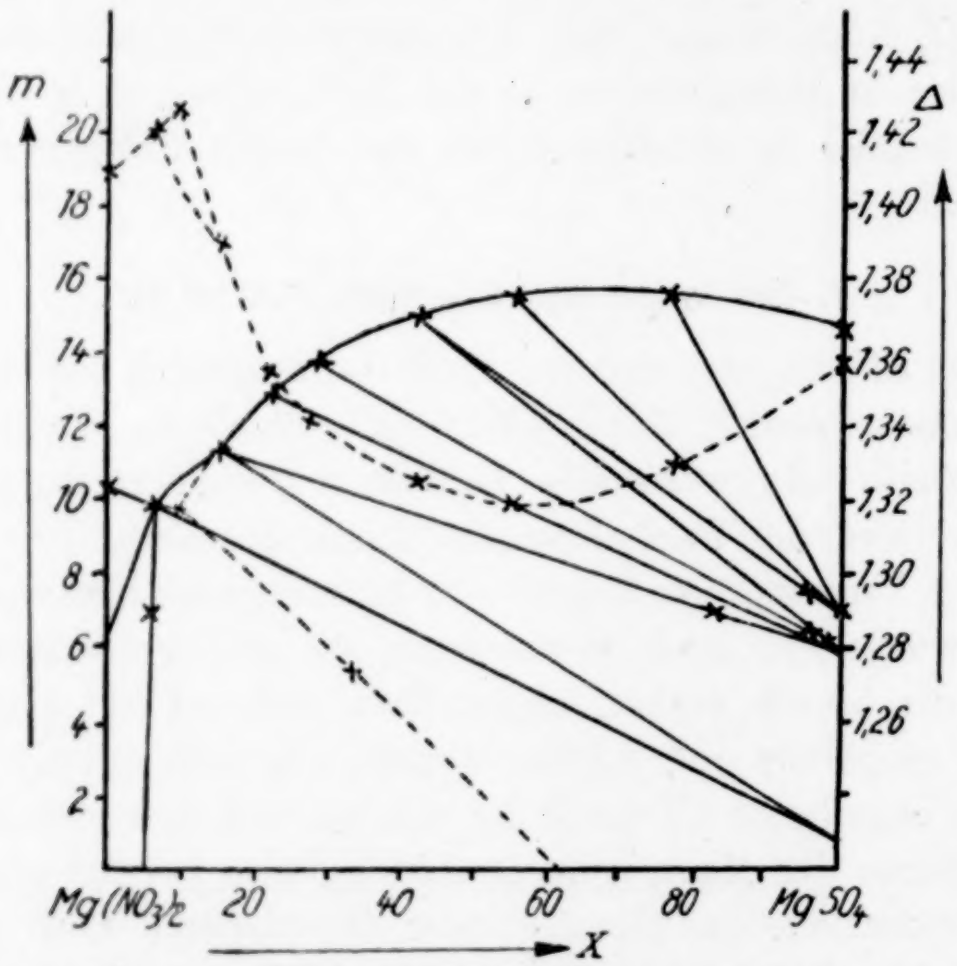


Fig. 2. Das System $Mg(NO_3)_2$–$MgSO_4$–H_2O bei 41°.

3. Das System $Mg(NO_3)_2$–$MgSO_4$–H_2O bei 35°.

Große Schwierigkeiten bereitete bei der Aufstellung der 35°-Isotherme die Lösung der Frage, ob hier neben dem Hepta- und Hexahydrat noch Kieserit stabil auftritt. Nimmt man nämlich bei höheren $Mg(NO_3)_2$-Konzentrationen, also jenseits des Zweisalzpunktes $MgSO_4 \cdot 7H_2O$–$MgSO_4 \cdot 6H_2O$ zu den Versuchen das käufliche Heptahydrat, so kommt man bei hinreichender Schütteldauer leicht zu dem an seiner Kristallform zu erkennenden Hexahydrat, wie z. B. bei den

Tabelle 3.

Das System $Mg(NO_3)_2$-$MgSO_4$-H_2O bei 35°.

Nr.	Rd.	Anges.	Lösung Gew.-Proz. % N	Lösung Gew.-Proz. % S	Lösung $x\,m$-Berechn. x	Lösung $x\,m$-Berechn. m	Rückstand Gew.-Proz. % N	Rückstand Gew.-Proz. % S	Rückstand $x\,m$-Berechn. x	Rückstand $x\,m$-Berechn. m	Dichte	Feste Phase
17	170	—	43,36	—	0	10,75	—	—	—	—	1,4005	N6
18	472	—	41,77	1,78	5,00	10,58	56,18	0,28	0,61	6,33	1,4082	N6
19	311	S7*	40,10	3,85	10,58	10,30	46,54	8,99	19,23	6,36	1,4187	N6 u. S6
20	629	S1*	40,03	3,96	10,85	10,27	20,18	42,95	72,40	4,15	1,4155	N6u.S1u.S6
21	309	S7*	37,79	4,17	11,96	11,14	5,08	46,76	91,89	6,33	1,3964	S6
22	554	S1*	36,28	4,48	13,20	11,67	6,48	45,52	89,64	6,32	1,3818	S6
23	600	S1*	35,63	4,47	13,41	11,98	5,16	47,92	91,96	6,02	1,3748	S6
24	340	S7	33,86	5,38	16,37	12,36	3,43	48,20	94,56	6,34	1,3668	S6
25	246	S1*	30,96	6,39	20,29	13,28	5,22	43,86	91,20	7,08	1,3507	S7 u. S6
26	317	S7	29,48	6,87	22,32	13,80	2,24	46,12	96,20	7,20	1,3419	S7
27	334	S7	26,34	8,20	27,71	14,79	2,29	45,43	96,05	7,38	1,3228	S7
28	248	S7	24,30	9,17	31,73	15,39	1,15	47,52	98,09	7,08	1,3153	S7
29	169	S7	14,87	15,18	55,71	17,16	0,72	48,04	98,81	7,04	1,2965	S7
30	151	S7	8,74	20,41	74,20	17,22	0,60	47,37	99,00	7,26	1,3018	S7
31	145	S7	2,56	26,54	92,72	16,55	0,23	46,81	99,61	7,53	1,3225	S7
32	197	S7	—	29,39	100	16,05	—	47,14	100	7,49	1,3367	S7

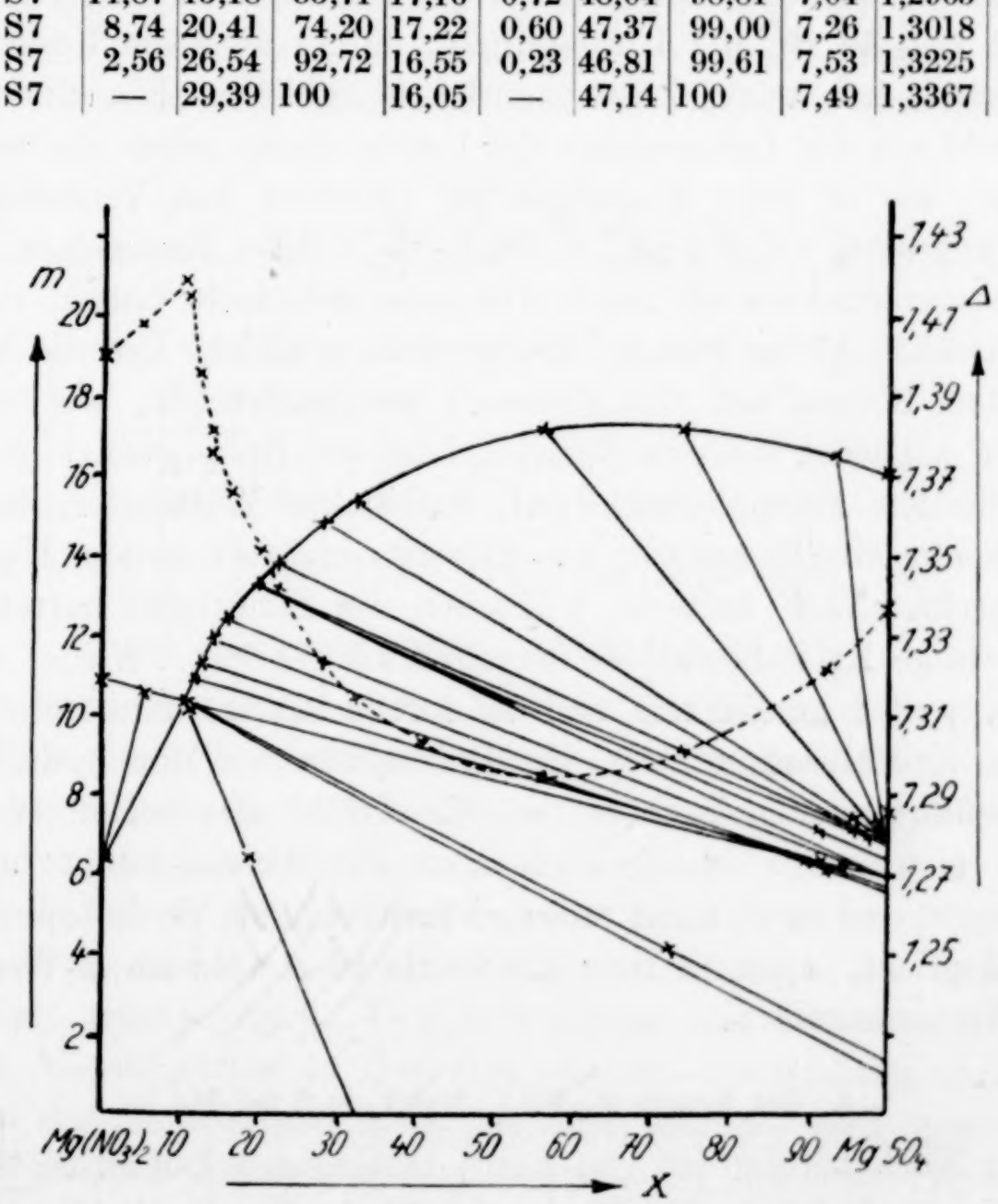


Fig. 3. Das System $Mg(NO_3)_2$–$MgSO_4$–H_2O bei 35°.

Versuchen Nr. 24, 21 und 19. Der letzte führte zu dem stabilen Zweisalzpunkte der beiden Hexahydrate. Setzt man dagegen die Versuche mit Kieserit an, so wandelt sich dieser in praktisch absehbarer Zeit nur bei mittleren $Mg(NO_3)_2$-Konzentrationen völlig in das Hexahydrat um, wie z. B. in den Versuchen 7 und 8. Schon Versuch 16 enthielt selbst nach 3 Wochen langem Schütteln noch letzte Reste nicht umgewandelten Kieserits und Versuch 20 am Zweisalzpunkte nach fast 4 Wochen langem Schütteln neben Magnesiumnitrat überwiegend Kieserit neben kleinen Mengen des Hexahydrats. Die Ursache dieser verzögerten Umwandlung ist in der zweifellos großen Nähe des Dreisalzpunktes $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$–$MgSO_4 \cdot 6H_2O$–$MgSO_4 \cdot H_2O$ zu suchen. Auch die große Gesamtkonzentration wird die Einstellung des wahren stabilen Gleichgewichtes hemmen, sei es durch die hohe Viskosität der Lösungen oder aber dadurch, daß das Magnesiumnitrathexahydrat sich als solches auch in der Lösung befindet und so für die Umwandlung, die ja über die Lösung erfolgen muß, nur wenig Lösungsmittel übrigbleibt. Ein eindrucksvolles Bild von der Langsamkeit der Umwandlung gaben vier weitere Versuche, die in ihrer Konzentration zwischen den Versuchen 23 und 20 angesetzt wurden und in denen ein stabiler Endzustand nicht erreicht werden konnte. Nach 6tägigem Schütteln hatten sich in allen Flaschen kleine Mengen Hexahydrat gebildet. Um die Menge der festen Phasen auf ein Minimum herabzudrücken, wurden die Flaschen zunächst mehrere Stunden lang zur Ruhe gesetzt und die überstehenden Flüssigkeiten durch ein dickes Wattefilter, welches nur eine sehr feine Suspension von Kieserit durchläßt, in neue Flaschen übergepreßt. Nach weiteren 3 Wochen des Schüttelns hatten sich wieder einige Kriställchen des Hexahydrats gebildet. Wieder wurde filtriert, weiter geschüttelt und so fort 4 Monate hindurch, ohne daß die Kristallisation, d. h. die Hydratation des Monohydrats, zu Ende geführt werden konnte. Der Kieserit ist also bei dieser Temperatur nicht mehr stabil, doch muß der Dreisalzpunkt äußerst nahe liegen, und es ist nicht unwahrscheinlich, daß Versuchspunkt 20 ihm entspricht, denn er fällt mit Punkt 19 sowohl im m-Wert wie im x-Wert zusammen.

4. Das System $Mg(NO_3)_2$–$MgSO_4$–H_2O bei 25°.

Zur Nachprüfung der von Beu[1]) bestimmten Isotherme bei 25° habe ich die Versuche 33—35 durchgeführt. Da die unterste Feld-

[1]) Vgl. A. Benrath, l. c.

spitze des Monohydrats, wie erwähnt, mindestens 10° höher liegt, so verwandelte sich der hier benutzte Kieserit schon in einigen Tagen vollständig um. Während aber in Versuch 35 der Bodenkörper aus reinem Heptahydrat bestand, wurde in Versuch 34 neben Magnesiumnitrat und Magnesiumsulfatheptahydrat auch Magnesiumsulfathexahydrat gefunden. Es liegt also wahrscheinlich der zweite Dreisalzpunkt, $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$–$MgSO_4 \cdot 7H_2O$–$MgSO_4 \cdot 6H_2O$, des ternären Randsystems so nahe, daß das Hexahydrat im Zweisalzpunkte eben noch aufzutreten vermag. Diese Vermutung bestätigte ein weiterer Versuch, bei welchem in eine dem Zweisalzpunkte entsprechende Lösung abgezählte Kristalle von Hexa- und Heptahydrat eingetragen wurden, die nach 3 Wochen langem Schütteln unverändert blieben. Der von Beu angegebene Löslichkeitswert des Magnesiumnitrats in Wasser ist zu groß und liegt nach meinem Kontrollversuch 33 um ungefähr $^1/_2$ m höher. Der Magnesiumnitratast ist also nicht, wie Beu fand, eine gekrümmte Kurve, sondern wie bei allen anderen Temperaturen eine abfallende Gerade.

Tabelle 4.

Das System $Mg(NO_3)_2$–$MgSO_4$–H_2O bei 25°.

Nr.	Rd.	Anges.	Lösung				Rückstand				Feste Phase
			Gew.-Proz.		$x\,m$-Berechn.		Gew.-Proz.		$x\,m$-Berechn.		
			% N	% S	x	m	% N	% S	x	m	
33	1156	—	41,87	—	0	11,44	—	—	—	—	N6
34	240	S1*	38,71	3,41	9,80	11,10	10,23	40,65	83,05	6,70	N6 u. S7 u. S6
35	223	S1*	38,11	3,34	9,75	11,42	3,35	44,92	94,28	7,25	S7

5. Das System $Mg(NO_3)_2$–$MgSO_4$–H_2O bei 50°.

Da nach den obigen Befunden der Kieserit in diesem System schon dicht oberhalb von 35° stabil wird, so mußte die von Schloemer[1]) seinerzeit aufgestellte 50°-Isotherme in diesem Sinne verbessert werden, worauf schon Benrath hingewiesen hat. In Fig. 4, welche die in Tabelle 5 zusammengetragenen Ergebnisse graphisch veranschaulicht, sind die metastabilen Überschreitungen der m-Kurven gestrichelt eingezeichnet. Daß Schloemer aus dem von ihm benutzten Heptahydrate in der angewandten Schüttelzeit von rund 8 Tagen das Monohydrat nicht erhalten hat, ist nach meinen bei 60° gewonnenen Erfahrungen erklärlich. Bei den von mir durchgeführten Ergänzungsversuchen, die durch Sternchen gekennzeichnet

[1]) Vgl. A. Benrath, l. c.

Tabelle 5.

Das System $Mg(NO_3)_2$–$MgSO_4$–H_2O bei 50°.

Nr.	Rd.	Anges.	Lösung				Rückstand				Dichte	Feste Phase
			Gew.-Proz.		$x\,m$-Berechn.		Gew.-Proz.		$x\,m$-Berechn.			
			% N	% S	x	m	% N	% S	x	m		
36	200	S7	45,81	—	0	9,72	56,87	—	0	6,25	1,4261	N6
37	200	S7	45,49	0,81	2,05	9,56	—	—	—	—	1,4247	N6
38	200	S7	44,40	2,05	5,40	9,41	56,25	0,67	1,50	6,23	—	N6
39	200	S7	43,51	3,20	8,32	9,22	28,45	25,51	52,40	6,35	1,4290	N6 u. S6
40	584	S1*	43,94	2,05	5,44	9,57	44,01	15,83	30,71	5,21	1,4293	N6 u. S1
41	263	S1*	40,88	3,05	8,45	10,35	18,21	50,09	77,21	3,27	1,4044	S1
42	191	S1*	38,14	4,07	11,63	11,04	18,05	48,90	76,96	3,47	1,3897	S1
43	535	S1*	33,58	6,26	18,67	12,00	23,36	32,70	63,28	5,68	1,3650	S1
44	511	S1*	29,38	9,03	27,48	12,52	5,95	47,07	90,69	6,05	1,3583	S6 u. S1
45	200	S7	33,84	7,18	17,10	11,39	10,25	38,95	82,40	7,17	1,3865	S6
46	200	S7	23,73	12,25	38,87	13,35	5,65	40,70	89,87	7,94	1,3410	S7
47	216	S1*	22,69	12,87	41,15	13,76	3,79	46,57	93,80	6,68	1,3395	S6
48	200	S7	22,09	13,10	42,20	13,92	4,05	45,65	93,29	6,88	1,3370	S6
49	200	S7	11,51	21,72	69,97	14,80	1,98	47,20	96,48	6,96	1,3459	S6
50	200	S7	6,01	26,99	84,58	14,40	2,28	45,42	96,09	7,41	1,3598	S6
51	200	S7	—	33,38	100	13,31	—	51,50	100	6,31	1,3865	S6

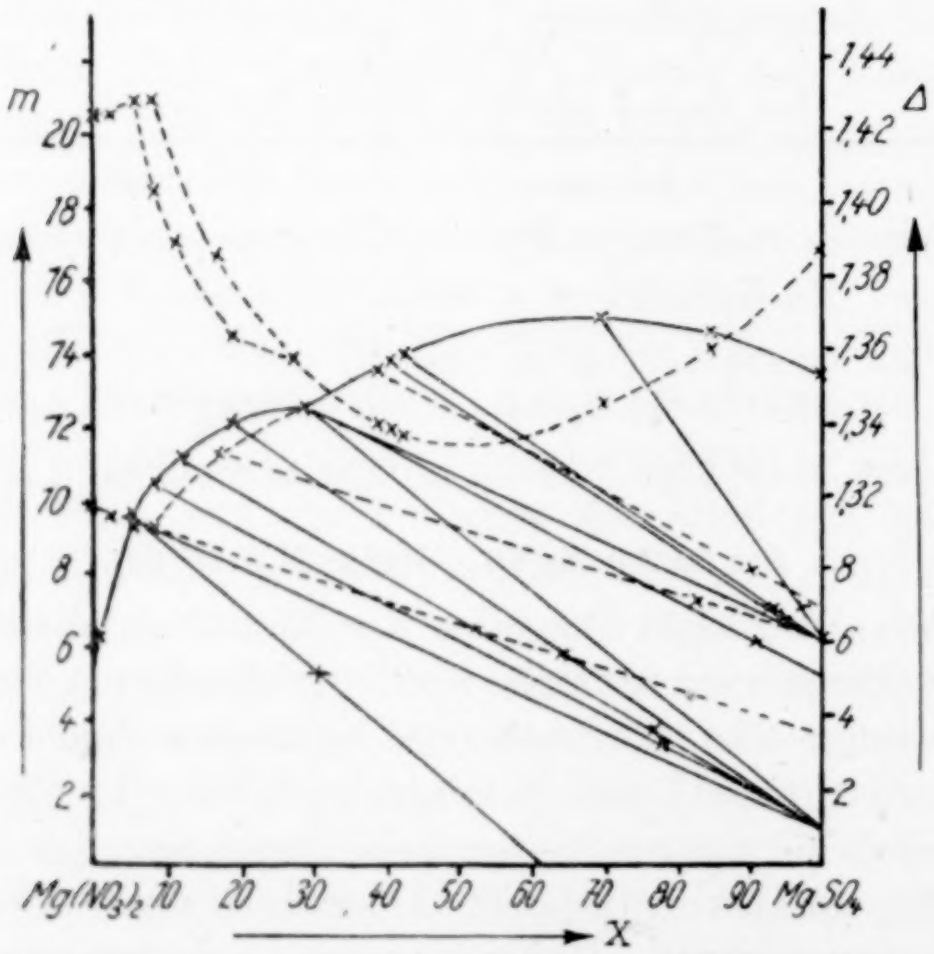


Fig. 4. Das System $Mg(NO_3)_2$–$MgSO_4$–H_2O bei 50°.

sind, wurde der Kieserit in die auf ungefähr 90° angeheizten Lösungen eingetragen. Während der ersten Tage des Schüttelns wurde die interessante Beobachtung gemacht, daß das in dem käuflichen Kieserit enthaltene Hexahydrat fähig ist, weiter zu kristallisieren,

obgleich das stabile Monohydrat in großem Überschusse zugegen ist. Bei den Umwandlungen scheint also auch die Kristallisationsgeschwindigkeit eine nicht unbedeutende Rolle zu spielen. Die seinerzeit von BENRATH angegebenen Dichten sind irrtümlicherweise nicht, wie allgemein die anderen, auf 15° umgerechnet worden und deshalb sämtlich durch 1,0112 zu dividieren.

6. Die Polytherme des Systems $MgSO_4$–H_2O zwischen 0° und 100°.

Über die Löslichkeit des Magnesiumsulfats in Wasser liegen zahlreiche Werte aus früheren Arbeiten vor. Ich habe die in der

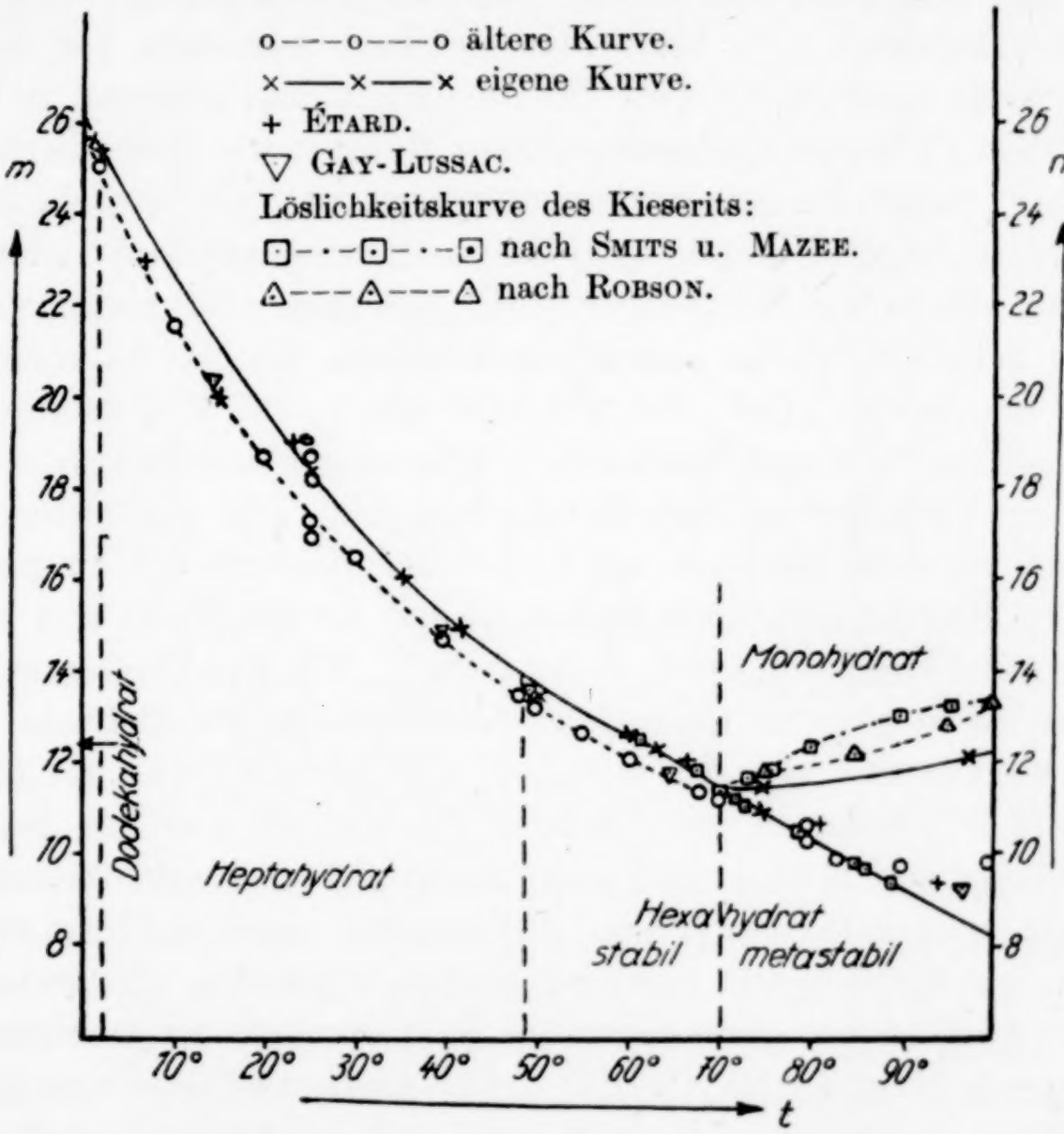


Fig. 5. Die Polytherme des Systems $MgSO_4$–H_2O zwischen 0° und 100°.

Literatur für den Temperaturbereich von 0—100° vorhandenen Angaben[1]) nach JÄNECKE umgerechnet und mit den eigenen Werten

[1]) GAY-LUSSAC, Ann. chim. phys. (2) **11** (1819), 311; H. LOEWEL, Ann. chim. phys. (3) **43** (1855), 413; MULDER, Bydragen (1864); DE COPPET, Ann. chim. phys. (4) **25** (1872), 532; F. GUTHRIE, Phil. Mag. (5) **1** (1876), 366; J. K. VAN DER HEIDE, Z. phys. Chem. **12** (1893), 415; R. LÖWENHERZ, Z. phys. Chem. **13** (1894), 459; A. ÉTARD, Ann. chim. phys. (7) **2** (1894), 551; Compt. rend. **106** (1888), 740; J. H. VAN'T HOFF, Ozean. Salzablagerungen; J. H. VAN'T HOFF, W. MEYERHOFFER u. N. SMITH, Berl. Sitzungsber. 1901, S. 1035; BASCH, Dissert.

in das beigefügte $m\,t$-Diagramm, Fig. 5, eingetragen. Der Kürze halber kann ich hier die zusammenfassende Tabelle nicht bringen. Allgemein erklärt sich die teilweise große Differenz zwischen den Ergebnissen der einzelnen Forscher dadurch, daß gerade die Hydrate des Magnesiumsulfats, womit die meisten Forscher bei der experimentellen Durchführung ihrer Arbeiten nicht gerechnet haben, je nach der Nähe des Umwandlungspunktes oft nur erstaunlich langsam mit der Lösung in das wahre stabile Gleichgewicht kommen. Für die Bewertung der verschiedenen Befunde wird die Rührdauer ausschlaggebend, wenn man die Stabilität der jeweils benutzten Hydrate mitberücksichtigt. Da ferner das stabilere Salz stets die kleinere Löslichkeit aufweist, so wird die Kurve mit dem größeren m-Werte allgemein zu bevorzugen sein. Schon Robson wie auch Smits und Mazee[1]) haben in ihren Arbeiten gezeigt, daß die Löslichkeit des besonders trägen Kieserits vom Umwandlungspunkte (68° oder 70°) an mit steigender Temperatur stetig abnimmt und nicht, wie bis dahin gefunden wurde, anfänglich zunimmt, um erst oberhalb von 100° zu fallen. Die für die Löslichkeit des Magnesiumsulfats oberhalb von 70° angegebenen älteren Werte liegen fast alle auf der metastabilen Verlängerung des Hexahydratastes. Die aus meinen Befunden zu konstruierende $m\,t$-Kurve des Kieserits ist ausgezogen, die von Robson gefundene gestrichelt und die von Smits und Mazee bestimmte strichpunktiert eingezeichnet. Wie das Diagramm zeigt, liegen sie in gleicher Reihenfolge übereinander; die Befunde Smits und Mazees sind also den seinerzeit von Benrath und mir für 97° und 74,6° erhaltenen vorzuziehen. Die damals von mir benutzte Rührdauer von 110 Stunden genügte also nicht. Andererseits gelingt es mir, unterhalb von 70° mit Hilfe meiner eigenen Werte für das Hexa- und Heptahydrat eine neue Kurve aufzustellen. Sie verläuft in einem Abstand von durchschnittlich $^1/_2$ m oberhalb der gestrichelt gezeichneten Linie, die ich mit Hilfe der aus Landolt-Börnstein (5. Auflage 1923) entnommenen Daten konstruiert habe, und ist deshalb dieser vorzuziehen. Die im Landolt-Börnstein nicht aufgeführten Befunde Say-Lussacs liegen schwach über der unteren Kurve, die Angaben Étards für 2,23 und 67° sogar auf der aus meinen Werten extrapolierten

---

Berlin 1901, S. 17; Geiger, Inaug. Dissert. Berlin 1904, S. 22; J. L. Andreae, Z. phys. Chem. 82 (1913), 109; W. C. Blasdale, Journ. of Ind. Eng. Chem. **12** (1920), 164; Sh. Takegami, Mem. Coll. of Science Kyoto **4** (1921), 317; D. N. Jackman u. Browne, Journ. chem. Soc. London **121**, 1 (1922), 694; H. L. Robson, Journ. Am. Soc. **49** (1927), 2, 2772; A. Smits u. W. M. Mazee, Z. phys. Chem. **135** (1928), 73.

[1]) Robson, Smits u. Mazee, l. c.

oberen Kurve. Die seinerzeit von BENRATH für 15 und 50° angegebenen beiden Punkte scheinen auch aus unwahren Gleichgewichten gewonnen worden zu sein. Die folgenden beiden, einer zurzeit im hiesigen Institut von WAZELLE[1]) durchgeführten Arbeit entnommenen Werte stützen die von mir neu aufgestellten Polytherme:

Temp.	Rührdauer	% $MgSO_4$	% H_2O	m	Feste Phase
1°	77 Tage	20,87	79,18	25,4	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$
25°	15 „	26,65	73,35	18,42	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$

7. Die Polytherme des Systems $My(NO_3)_2$–H_2O zwischen 0° und 100°.

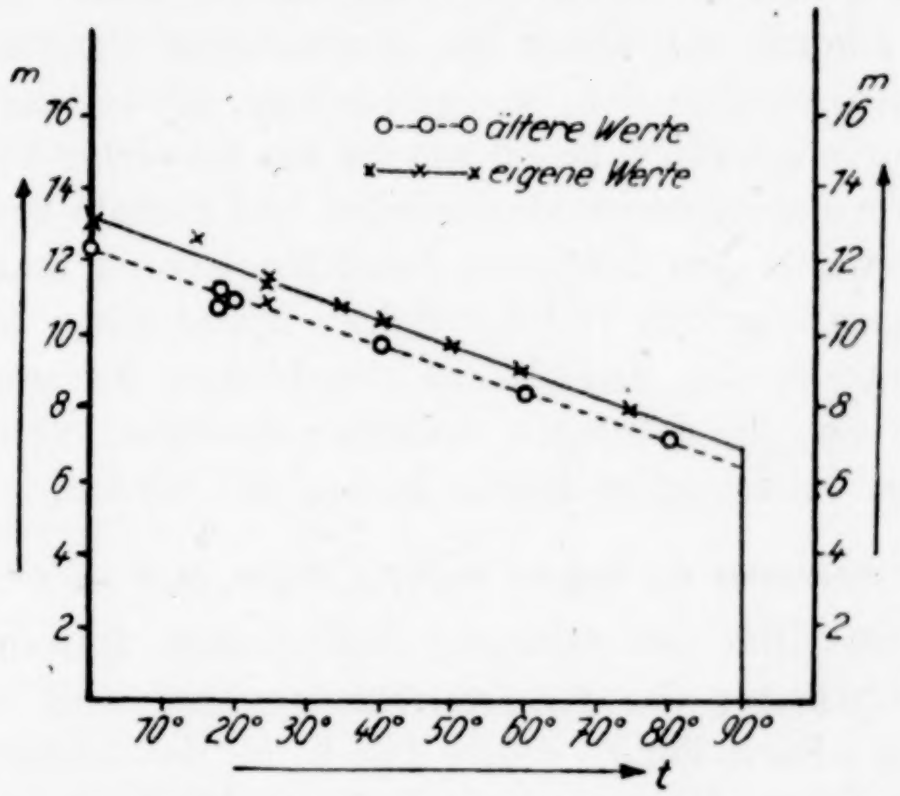


Fig. 6. Die Polytherme des Systems $Mg(NO_3)_2$–H_2O von 0° bis 100°.

Das $m\,t$-Diagramm des Systems $Mg(NO_3)_2$–H_2O (Fig. 6) zeigt, daß die Löslichkeit des Magnesiumnitrathexahydrats mit steigender Temperatur bis zum Schmelzpunkte bei 90° gleichmäßig zunimmt. Die eigenen Werte lassen sich sehr gut in eine Gerade einordnen, die ungefähr $^1/_2$ m und mehr über der ebenfalls geraden, gestrichelt gezeichneten Kurve liegt, deren Punkte aus älteren Arbeiten[2]) entnommen sind. Auch hier haben die älteren Forscher die Einstellung des wahren stabilen Gleichgewichtes nicht abgewartet. So hielt z. B. FUNK[2]), von dem die meisten der älteren Werte stammen, irrtümlicherweise eine Schütteldauer von $1^1/_2$—2 Stunden für ausreichend. Während der von BEU gefundene Löslichkeitswert für

[1]) WAZELLE, Privatmitteilung.
[2]) R. FUNK, Z. anorg. Chem. **20** (1899); F. MYLIUS u. R. FUNK, Ber. **30** (1897), 1718; D. N. JACKMAN u. A. BROWNE, Journ. chem. Soc. London **121**. 1 (1922), 694; F. FROWEIN u. E. VON MÜHLENDAHL, Z. angew. Chem. **39** (1926), 1488.

25° nahezu auf der unteren *m*-Kurve liegt, ordnet sich der von mir neu bestimmte Punkt vorzüglich der neuen Kurve ein. Zu ihrer Bestätigung führe ich von WAZELLE zwei weitere Bestimmungen an:

Temp.	Rührdauer	% $Mg(NO_3)_2$	% H_2O	*m*	Feste Phase
1°	14 Tage	38,58	61,42	13,04	$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$
25°	9 „	42,00	58,00	11,37	$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$

Stärker als in dem Temperaturdiagramme Figur 5 fällt hier auf, daß man bei ungenügender Schütteldauer nicht etwa zu ungesättigten, sondern stets zu in bezug auf die stabile Phase übersättigten Lösungen kommt, daß ferner die so erhaltenen Punkte nicht etwa stark streuen, sondern sich, wie gerade hier, mindestens ebenso gut in eine Kurve einordnen lassen wie die aus hinreichend lange durchmischten Versuchssystemen stammenden und deshalb zuverlässigeren Löslichkeitswerte. Zur Erklärung dieser Erscheinung muß man schon annehmen, daß zu den stabilen Salzen irgendwelche metastabilen, vielleicht nur in der Kristallform verschiedene Formen existieren, auf welche sich die Lösungen zunächst einstellen. Derartige Fälle sind ja von COHEN schon häufig beobachtet worden.

8. Die Polytherme des Systems $Mg(NO_3)_2$–$MgSO_4$–H_2O von 0° bis 100°.

Die mit Hilfe der nunmehr festliegenden 8 Isothermen aufgebaute Polytherme des ternären Randsystems wird durch Fig. 7 in der *x m t*-Darstellung, durch Fig. 8 in der Vertikalprojektion dieses räumlichen Diagramms auf die *x t*-Fläche veranschaulicht. Da mit der Magnesiumnitratkonzentration auch die Gesamtkonzentration zum Magnesiumnitratfelde hin stark zunimmt und eine Erhöhung der Konzentration auf die Stabilitätsgrenzen zwischen den 4 Magnesiumsulfathydraten ähnlich wirkt wie eine Steigerung der Temperatur, so fallen, wie Fig. 8 zeigt, diese Zweisalzlinien in dieser Richtung in immer steiler werdenden Kurven zu tieferen Temperaturen hin ab. Das Magnesiumnitrathexahydratfeld erreicht seine größte Breite an der Grenze gegen das Magnesiumsulfathexahydrat. Gegen 0° wird das Magnesiumnitrat von dem Reichardtit stark, bis 90° von dem Kieserit völlig an den Rand gedrängt. Da allgemein von der $MgSO_4$-Seite aus die Verdünnung zunächst schwach anwächst, bevor sie zum $Mg(NO_3)_2$-Feld hin stark abnimmt, so besitzen, wie das *x m t*-Diagramm zeigt, die den Magnesiumsulfathydraten zugehörigen *m*-Flächen Wölbungsrücken. Diese Rückenbildung verstärkt sich beim Heptahydrat mit fallender, beim Mono-

hydrat mit steigender Temperatur. Aus dem Vergleich mit den von mir bei 41, 50, 60 und 74,6° festgelegten m-Kurven des Kieserits geht hervor, daß die von BENRATH für 97° bestimmte Isotherme dieses Systems um ungefähr $m = 1$ bis $1^1/_4$ höher liegen muß. Die von BENRATH benutzte Rührdauer von 8 Stunden reicht also nicht aus, um das Sättigungsgleichgewicht mit Kieserit zu erhalten. Zur

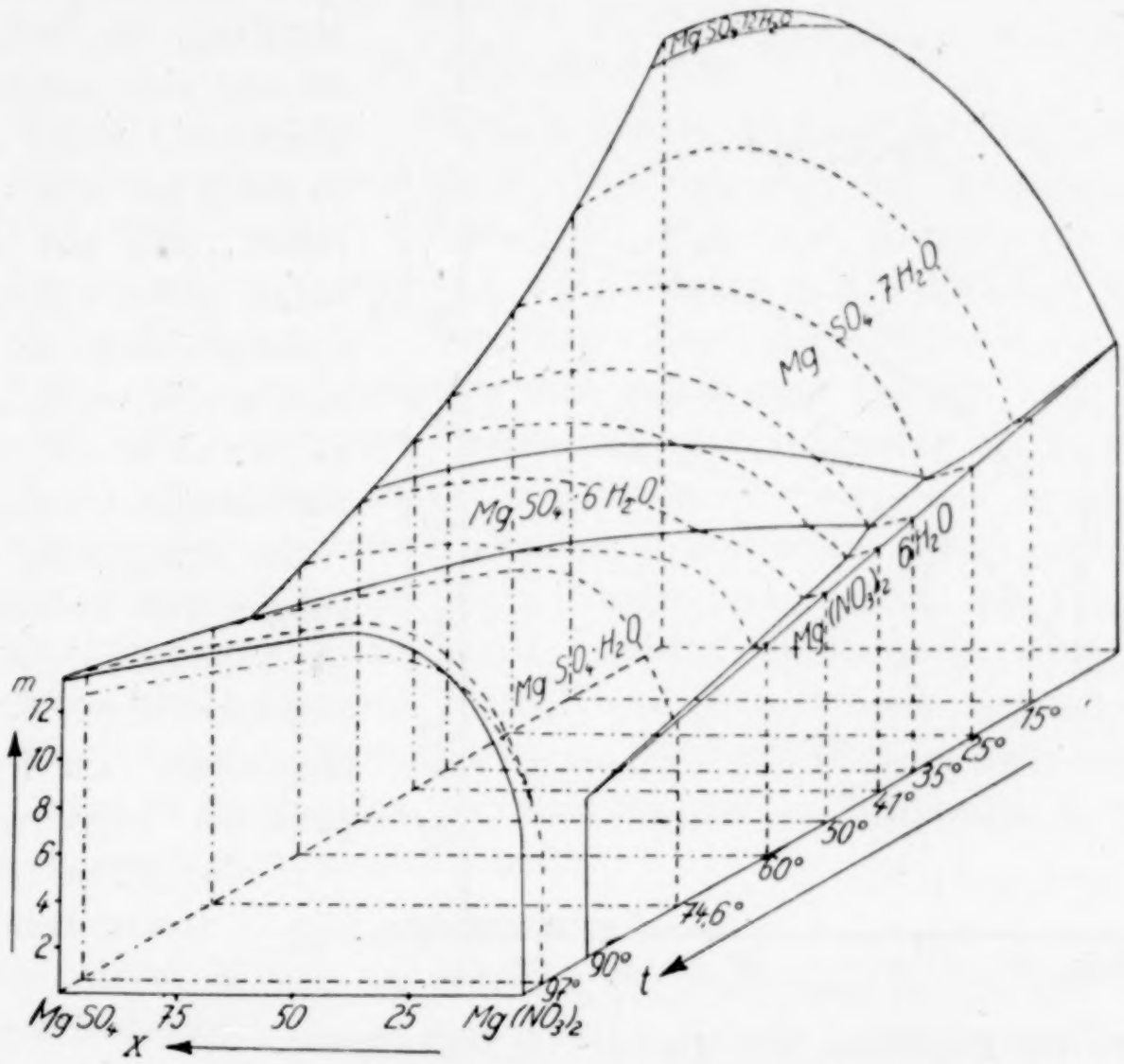


Fig. 7. Die Polytherme des Systems $Mg(NO_3)_2$–$MgSO_4$–H_2O zwischen 0° und 100° ($x\,m\,t$-Darstellung).

Konstruktion der Polytherme habe ich deshalb die von mir extrapolierte 97°-Isotherme verwertet.

DITTE[1]) beschrieb im Jahre 1870 ein Di- und ein Trihydrat des Magnesiumnitrats, welche aber später von FUNK[2]) nicht mehr erhalten werden konnten. Neuerdings scheint SIEVERTS[3]) beim Entwässern des Hexahydrats über konzentrierter Schwefelsäure im Vakuum wiederum zu dem Dihydrat gekommen zu sein. Nach

[1]) A. DITTE, Compt. rend. **89** (1870), 643.
[2]) R. FUNK, l. c.
[3]) SIEVERTS, Privatmitteilung.

unseren Feststellungen sind unter Atmosphärendruck aus den Lösungen und der Schmelze des Hexahydrats unterhalb von 100° keine niederen Hydrate zu erhalten. Oberhalb von 100° scheidet die Schmelze beim Einengen in offenen Gefäßen nur basische Salze aus. Da das Dihydrat zu dem hier nicht untersuchten System $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$–$Mg(NO_3)_2$ zu rechnen ist und sich außerdem gleichzeitig neben ihm so rasch basische Salze bilden, daß mit ihm kaum wahre Lösungsgleichgewichte zu erhalten sein werden, ist es hier nicht weiter berücksichtigt worden.

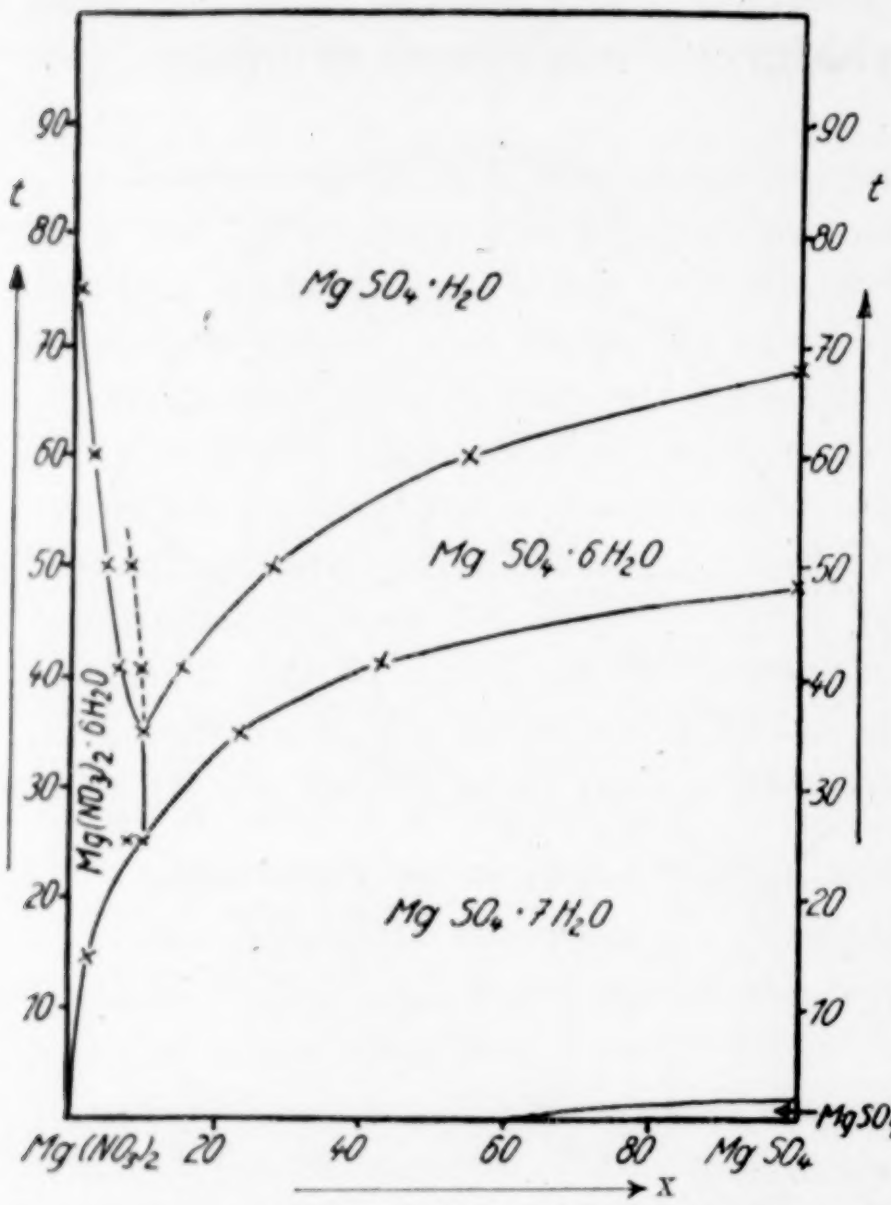


Fig. 8. Die Polytherme des Systems $Mg(NO_3)_2$–$MgSO_4$–H_2O zwischen 0° und 100° ($x\,t$-Diagramm).

Zur Analyse der Lösungen und Bodenkörper habe ich bei meinen Untersuchungen das Magnesium als Pyrophosphat ausgewogen, das Nitrat nach vorangehender Reduktion und Destillation als Ammoniak titriert und das Sulfat aus der Differenz berechnet. Allgemein beziehen sich die angegebenen Löslichkeits- und Dichtewerte auf völlig klare Filtrate, welche aus den an Kieserit gesättigten Lösungen nur schwierig zu erhalten sind.

Aachen, *Anorganisches und Elektrochemisches Institut der Technischen Hochschule.*

Bei der Redaktion eingegangen am 6. August 1929.

Über das reziproke Salzpaar $MgSO_4$–$Na_2(NO_3)_2$–H_2O. IV.

Von Wilhelm Schröder.

Mit 5 Figuren im Text.

Wie ich vor kurzem[1]) berichten konnte, liegen in der Polytherme des ternären Randsystems $MgSO_4$–$Mg(NO_3)_2$–H_2O der Dreisalzpunkt $Mg(NO_3)_2 \cdot 6\,H_2O$–$MgSO_4 \cdot 6\,H_2O$–$MgSO_4 \cdot H_2O$ dicht oberhalb von 35° und der Dreisalzpunkt $Mg(NO_3)_2 \cdot 6\,H_2O$–$MgSO_4 \cdot 6\,H_2O$–$MgSO_4 \cdot 7\,H_2O$ in nächster Nähe von 25°. Nach diesen Ergebnissen erwies es sich als notwendig, die von Clermont und Schloemer bei 50° und von Beu bei 25° bestimmten Isothermen des reziproken Salzpaares $MgSO_4$–$Na_2(NO_3)_2$–H_2O, über die Benrath[2]) seinerzeit berichtet hat, ergänzend zu verbessern. Denn da an der Grenze des Magnesiumnitrathexahydratfeldes die Gesamtkonzentration durch das Hinzukommen von Natriumnitrat zum Innensysteme hin ansteigt, so treten bei steigender Temperatur die Hydratationsstufen des Magnesiumsulfats stets zuerst im Innensysteme auf; sie sind also in den Isothermen dort bestimmt zu erwarten, wenn sie bei gleicher Temperatur in den ternären Randsystemen stabil sind.

1. Die Isotherme bei 50°.

Die Werte, welche das von mir neu bestimmte Kieseritfeld der Isotherme bei 50° umgrenzen, sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1.[3])

Das Kieseritfeld im Innensysteme der Isotherme bei 50°.

Rühred. in Std.	Gewichtsprozente SO_4	NO_3	Mg	Na	H_2O	*a b m*-Berechnung *a*	*b*	*m*	Dichte	Feste Phasen
486	1,64	36,74	7,62	—	54,00	0	94,56	9,57	1,4293	N 6 u. S 1
120	0,59	40,34	6,91	2,19	49,97	14,35	98,15	8,37	1,4667	N 6 u. S 1 u. C
402	1,48	36,41	5,53	3,76	52,82	26,41	94,99	9,49	1,4305	C u. S 1
311	3,66	33,30	3,92	6,69	52,43	47,41	87,56	9,49	1,4216	C u. S 1 u. A
510	7,20	24,56	6,64	—	61,59	0	72,52	12,52	1,3583	S 6 u. S 1
210	7,91	23,05	6,10	0,81	62,13	6,58	69,31	12,85	1,3579	S 6 u. S 1
408	8,29	23,24	5,76	1,70	61,01	13,47	68,47	12,37	1,3641	S 6 u. S 1
575	8,45	24,43	5,01	3,63	58,48	27,71	69,13	11,39	1,3867	S 6 u. S 1 u. A

[1]) W. Schröder, Z. anorg. u. allg. Chem. **184** (1929), 63.
[2]) A. Benrath, Z. anorg. u. allg. Chem. **170** (1928), 257.
[3]) In den Tabellen sind die Namen der Salze in folgender Weise abgekürzt: Magnesiumnitrathexahydrat = N6, Magnesiumsulfat = S, Magnesiumsulfat-

Das *ab*-Diagramm, Figur 1, zeigt die Vertikalprojektion der nunmehr vollständigen räumlichen *abm*-Darstellung. Die als metastabile Überschreitungen erkannten Teile der Zweisalzlinien in der von Benrath gegebenen Figur sind durch Strichelung gekennzeichnet. Sie bilden wiederum ein schönes Beispiel für die oft erstaunlich geringe Umwandlungstendenz der Magnesiumsulfathydrate. Denn das von Clermont und Schloemer benutzte käufliche Heptahydrat wandelt sich bei 50° und hohen Magnesiumnitratkonzentrationen

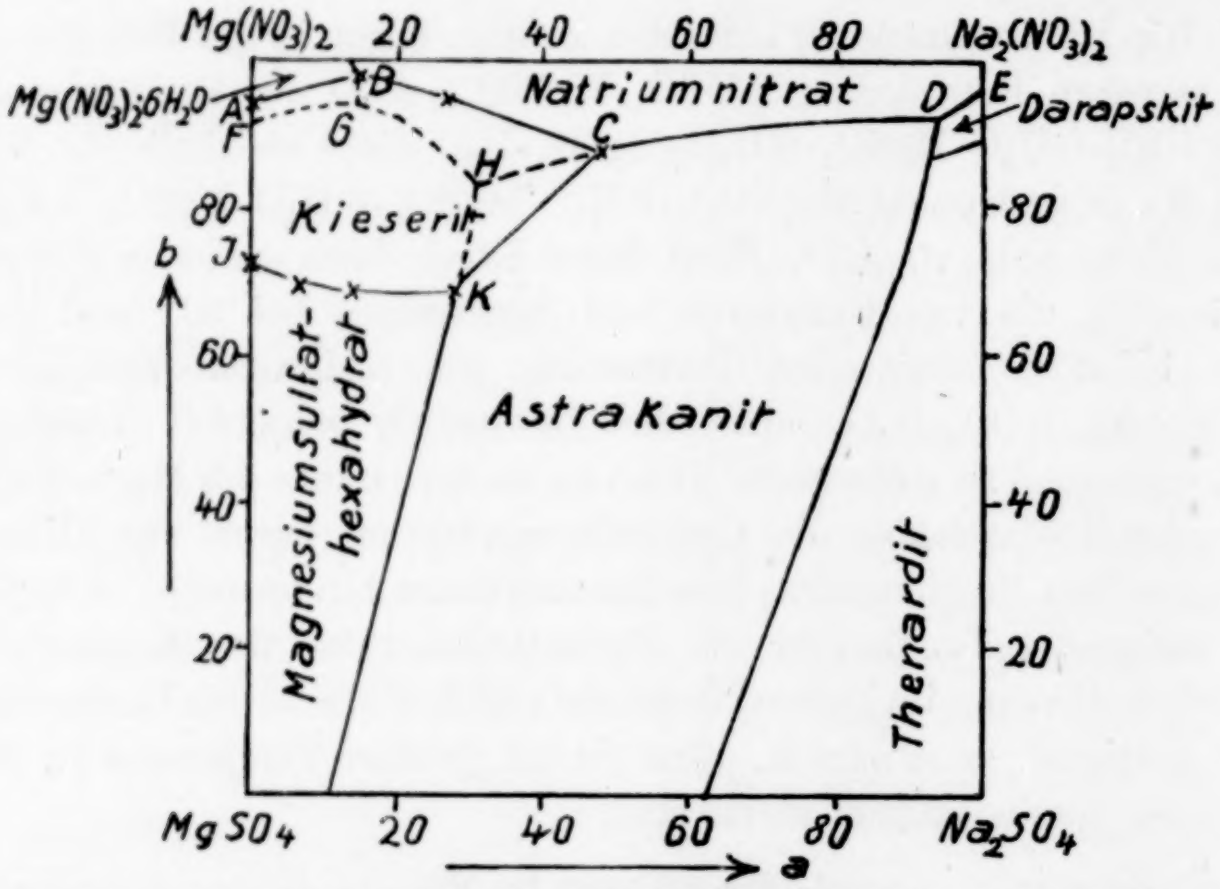


Fig. 1. Die Isotherme des Systems $MgSO_4$–$Na_2(NO_3)_2$–H_2O bei 50°. (Grundprojektion.)

wohl bald in das gut kristallisierende Hexahydrat um, doch bleibt die Entwässerung gerne bei diesem metastabilen Zwischenprodukte stehen, und es dauert oft sehr lange, bis die Bildung des feinpulverigen Monohydrates einsetzt, und ebenso, bis diese Umwandlung vollständig ist. So erklärt es sich, daß Clermont und Schloemer damals in den 15 Versuchssystemen, deren Werte die metastabilen Kurvenstücke stützen, keinen Kieserit fanden, obgleich seine Bildungstemperatur in dem Systeme des reziproken Salzpaares über 15° tiefer liegen wird und das Monohydrat hier schon ein ziemlich großes Feld beansprucht. Bei meinen Ergänzungsversuchen habe

monohydrat (Kieserit) = S1, Magnesiumsulfathexahydrat = S6, Natriumnitrat (Chilesalpeter) = C, Natriumsulfat (Thenardit) = T, Astrakanit = A, Löweit = L und Vanthoffit = V.

ich nur die jeweils als stabil erwarteten festen Phasen benutzt, und zwar wurde zunächst der Kieserit in die vorbereiteten und auf 100° angeheizten Lösungen eingetragen, dann bei 50° die anderen Salze. Fig. 2 veranschaulicht im Aufriß graphisch die *m*-Höhen und Dichten

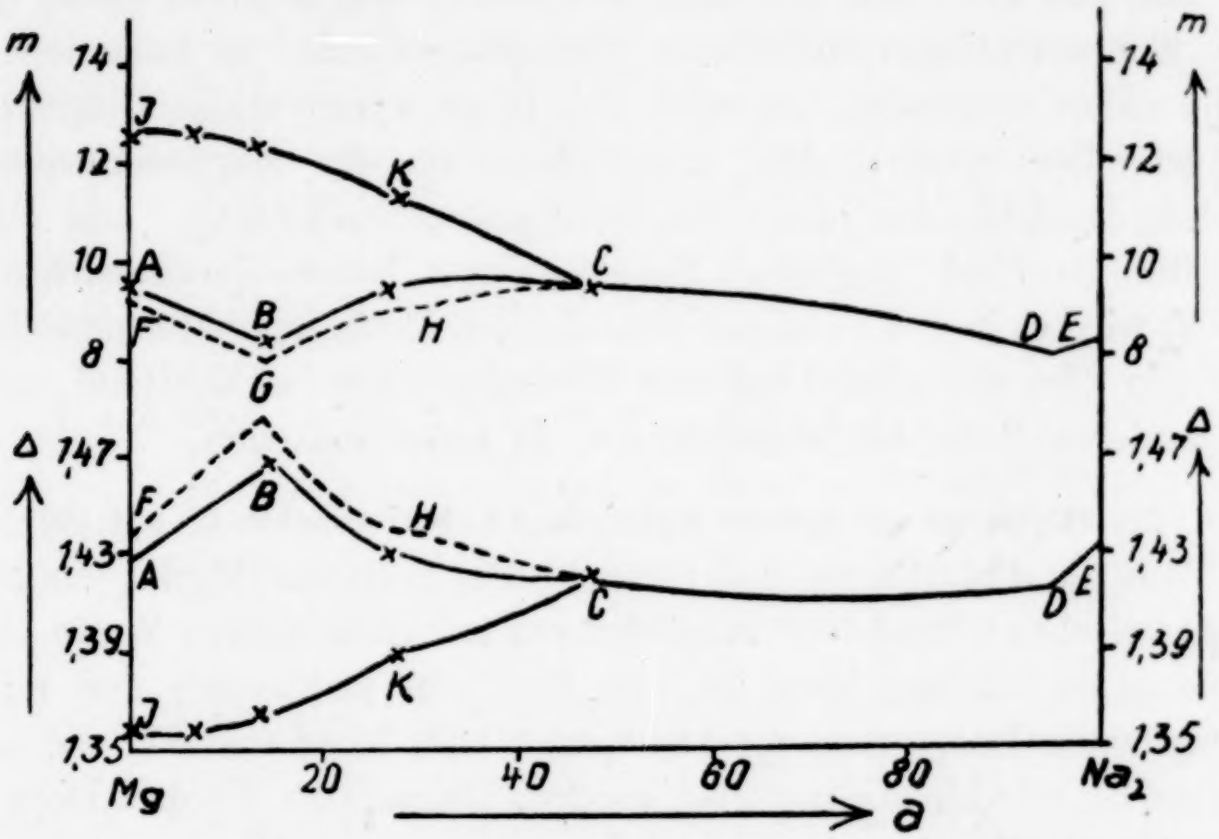


Fig. 2. Die Isotherme des Systems $MgSO_4$–$Na_2(NO_3)_2$–H_2O bei 50°. (Aufriß.)

der das Kieseritfeld begrenzenden Zweisalzlinien und der metastabilen Überschreitungen. Ihre Lage in der Vertikalprojektion ist an den in beiden Figuren gleichen Buchstaben zu erkennen. Wie zu erwarten, liegen die *m*-Werte der stabilen Grenzen über, ihre Dichtewerte unter denen der metastabilen.

2. Die Isotherme bei 25°.

Da das Magnesiumsulfathexahydrat, wie ich unlängst beschrieben habe[1]), bei 25° in einer an Magnesiumnitrathexahydrat gesättigten Lösung neben Heptahydrat wochenlang unverändert bleibt, lag die Wahrscheinlichkeit sehr nahe, daß das Hexahydrat im Innensysteme bei 25° stabil auftreten würde. Diese Vermutung bestätigte folgender Versuch: Abgezählte Kristalle von Hepta- und Hexahydrat wurden gleichzeitig mit einer sorgfältigst bei 25° an Magnesiumnitrat, Natriumnitrat und Magnesiumsulfatheptahydrat gesättigten Lösung zusammengebracht. Das Hexahydrat blieb beim Schütteln im 25°-Thermostaten unverändert, das Heptahydrat jedoch wandelte

[1]) l. c.

sich schon nach wenigen Tagen um und zwar, wie die Analyse und die Kristallform des entstandenen Salzes bewiesen, in das Hexahydrat. Der von Beu angegebene Dreisalzpunkt $Mg(NO_3)_2 \cdot 6\,H_2O$–$MgSO_4 \cdot 7\,H_2O$–$NaNO_3$ ist also metastabil. Da das Hexahydratfeld bei 25° nur sehr klein sein wird und sich seine Form ziemlich genau aus den Konzentrationsverhältnissen voraussagen läßt, so habe ich es nicht näher umgrenzt. Es wird sich in dem Beu'schen Diagramm als schmaler Streifen dort einschieben, wo das Magnesiumsulfatheptahydratfeld an das Magnesiumnitrathexahydrat- und das Natriumnitratfeld anstößt. Seine größte Breite (voraussichtlich $b = 2$) wird es in der Nähe des metastabilen Dreisalzpunktes erreichen und von dort aus einmal bis zum Zweisalzpunkte im Mg-Rand, nach der anderen Seite bis ungefähr $a = 25$ spitz auskeilen.

3. Die Polytherme des Systems $MgSO_4$–Na_2SO_4–H_2O zwischen 0° und 100°.

Um die Polytherme des ternären Randsystems $MgSO_4$–Na_2SO_4–H_2O zwischen 0° und 100° möglichst nur mit Hilfe eigener Werte konstruieren zu können, habe ich den fünf von Benrath[1]) und mir[2]) angegebenen Isothermen für 14,6°, 25°, 50°, 74,6° und 97° die Isotherme bei 63° hinzugefügt, bei welcher Temperatur die drei Doppelsalze Vanthoffit, Astrakanit und Löweit und das Magnesiumsulfathexahydrat nebeneinander stabil auftreten.

a) Die Isotherme bei 63°.

Weil die gewählte Temperatur zwischen vier Dreisalzpunkten liegt und somit durch metastabile Überschreitungen noch größere Schwierigkeiten zu erwarten waren, als sie sich seinerzeit bei 74,6° beobachten ließen[2]), erforderte die experimentelle Sicherstellung dieser Isotherme besondere Sorgfalt. Um jeglichem Irrtum vorzubeugen, habe ich neben den stabilen auch die faßbaren metastabilen Kurven festgelegt. Die erhaltenen Werte, die in Tabelle 2 zusammengetragen sind, führten zu dem Kurvenbilde Fig. 3, welche die Löslichkeitsverhältnisse in der $x\,m$-Darstellung graphisch wiedergibt. Die metastabilen Kurvenstücke sind an der Strichelung zu erkennen. Wie bei 74,6°, so bildet sich auch hier Astrakanit leicht aus den einfachen Salzen, Löweit dagegen in seinem Existenzbereiche nur bei sehr langer Schütteldauer und Vanthoffit überhaupt nicht. Andererseits vermögen sich die drei Doppelsalze oft viele Wochen lang in Lösungen zu halten, deren Konzentrationen außerhalb der Grenzen ihres stabilen

[1]) Benrath, l. c.
[2]) W. Schröder, Z. anorg. u. allg. Chem. **177** (1928), 71.

Tabelle 2.[1])

Das System $MgSO_4$–Na_2SO_4–H_2O bei 63°.

Rührd. in Std.	Anges.	Lösung				Rückstand				Dichte	Feste Phase
		Gew.-Proz.		xm-Berechn.		Gew.-Proz.		xm-Berechn.			
		% S	% T	x	m	% S	% T	x	m		
1072	S 7	35,33	—	0	12,24	52,18	—	0	6,12	1,4114	S 6
161	S 7	34,86	1,04	2,46	11,99	50,12	0,10	0,16	6,63	1,4182	S 6
1800	S 1	34,54	1,96	4,59	11,71	—	—	—	—	1,4272	S 6
162	S 7	33,86	3,55	8,15	11,34	49,75	0,57	0,97	6,61	1,4365	S 6
1728	S 1	33,72	3,93	8,98	11,25	51,99	1,01	1,63	5,94	1,4385	S 6 u. L
1627	S 1 u. L	33,67	4,03	9,21	11,23	47,09	15,21	21,49	4,20	1,4371	S 6 u. L
1554	S 1	33,59	4,02	9,22	11,27	40,41	29,14	37,93	3,13	1,4398	L
1055	S 1	30,92	5,48	13,05	11,95	41,23	33,06	40,43	2,48	1,4212	L
1073	S 1	29,06	6,90	16,74	12,26	40,78	36,71	43,27	2,09	1,4092	L
549	L u. A	28,05	7,75	18,95	12,39	36,80	39,50	47,62	2,25	1,4045	L u. A
461	L	25,44	9,84	24,69	12,79	40,91	38,07	44,09	1,92	1,3926	L
624	L	16,18	19,34	50,32	13,23	39,40	39,96	46,23	1,88	1,3725	L
431	S 7	29,49	6,80	16,34	12,08	36,39	39,17	47,71	2,35	1,4120	A
430	S 7	27,89	7,80	19,15	12,46	35,40	37,11	47,04	2,75	1,4035	A
768	S 1	26,81	8,53	21,23	12,70	36,13	39,44	48,05	2,35	1,3982	A
425	S 7	24,31	10,57	26,93	13,08	34,90	37,78	47,84	2,73	1,3867	A
671	S 1	23,53	11,20	28,74	13,20	31,59	30,20	44,68	4,46	1,3829	A
478	L	22,86	11,82	30,46	13,27	36,02	40,86	49,01	2,19	1,3795	A
744	S 1	20,48	13,90	36,51	13,59	35,52	39,43	48,48	2,43	1,3729	A
257	S 7	19,94	14,46	38,08	13,61	34,12	38,72	49,01	2,71	1,3728	A
142	L	19,08	15,37	40,58	13,65	36,16	41,71	49,42	2,07	1,3706	A
165	S 7	16,97	17,56	46,73	13,74	33,34	40,39	50,65	2,60	1,3673	A
700	S 1	16,83	17,58	46,97	13,82	32,91	37,96	49,43	2,99	1,3646	A
672	S 1	16,73	17,74	47,39	13,79	32,71	37,81	49,48	3,05	1,3659	A
159	S 7	14,43	20,35	54,44	13,75	33,17	41,98	51,75	2,42	1,3655	A
522	V u. L	14,19	20,65	55,22	13,73	33,00	39,46	50,32	2,77	1,3651	A
701	S 1	13,87	20,95	56,15	13,78	34,41	41,07	50,28	2,37	1,3669	A
737	S 1	12,31	22,84	61,12	13,68	32,98	43,80	52,97	2,22	1,3684	A u. T
336	T u. L	12,36	22,95	61,13	13,59	22,53	59,82	69,24	1,61	1,3671	A u. T
287	V	13,82	21,40	56,75	13,55	20,21	62,92	72,51	1,53	1,3697	V
408	V	13,12	21,91	58,59	13,70	27,11	55,09	63,25	1,61	1,3651	V u. A
168	V	12,35	22,64	60,85	13,78	20,00	64,95	73,33	1,34	1,3634	V
480	V u. T	11,70	23,33	62,82	13,79	4,68	87,46	94,06	0,67	1,3642	V u. T
167	V	11,34	23,68	63,92	13,83	19,45	64,46	73,75	1,45	1,3635	V
526	—	12,69	22,59	60,13	13,58	2,99	86,38	96,10	0,93	1,3695	T
160	—	8,35	25,43	72,07	14,80	1,07	92,62	98,68	0,53	1,3419	T
220	—	4,96	27,59	82,50	15,90	1,32	85,13	98,22	1,23	1,3215	T
223	—	—	30,70	100	17,79	—	—	—	—	1,2908	T

Auftretens liegen. Aus dem Diagramm geht hervor, daß man die Bildung der Doppelsalze nicht, so verlockend auch der Gedanke sein mag, im Sinne der Reihe: $MgSO_4 \cdot 6\,H_2O$–$MgSO_4 \cdot Na_2SO_4 \cdot 4\,H_2O$ –$MgSO_4 \cdot Na_2SO_4 \cdot 2\,H_2O$–$MgSO_4 \cdot 3\,Na_2SO_4$ erklären kann, denn sie liegen nicht in dieser Reihenfolge nebeneinander. Der Löweit tritt vielmehr, wie sich aus der Lage der sich überschneidenden Kurven

[1]) Die zweite Spalte gibt an, welches Hydrat des Magnesiumsulfats oder welches Doppelsalz bei Beginn des Schüttelns in fester Phase anwesend war.

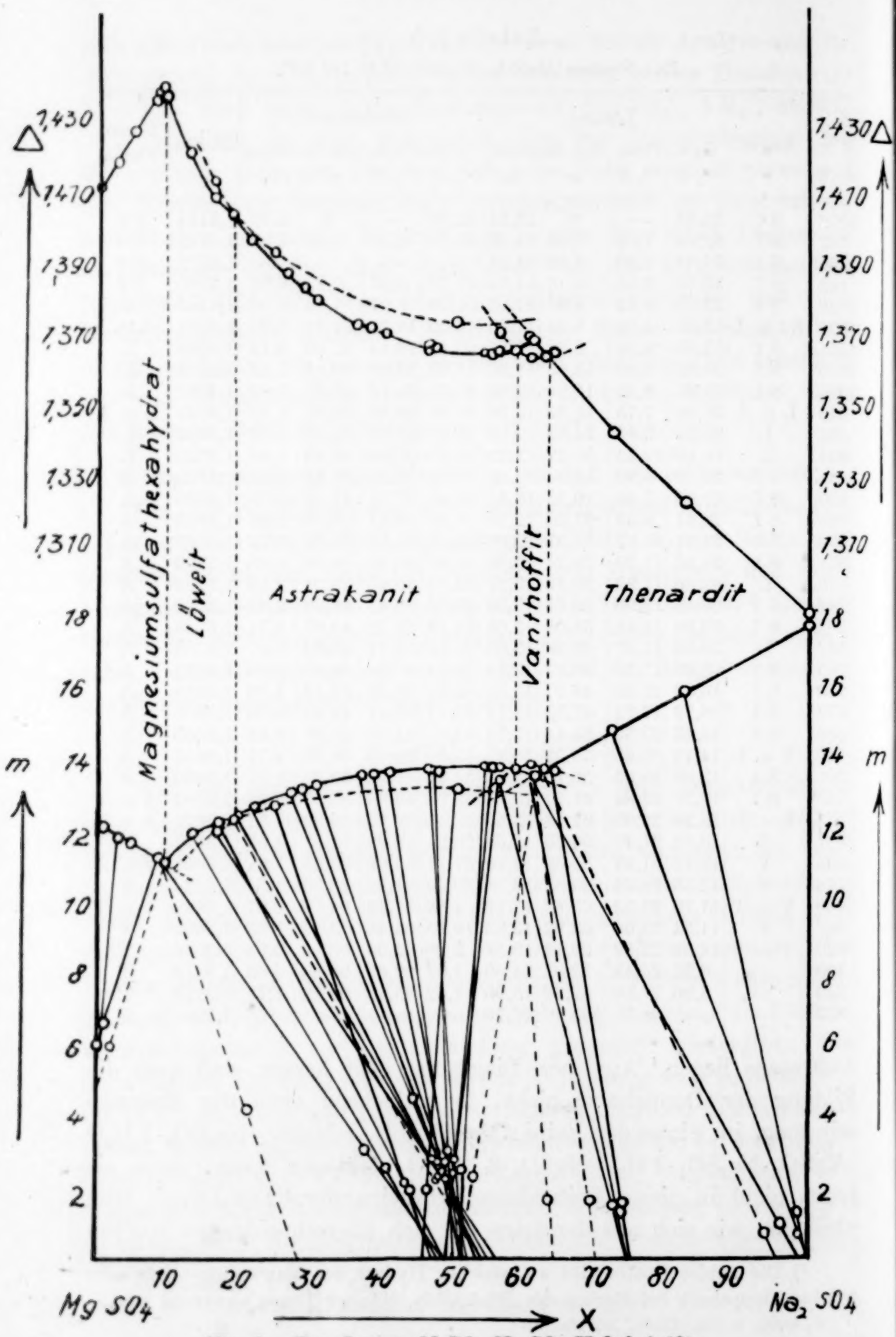


Fig. 3. Das System $MgSO_4$–Na_2SO_4–H_2O bei 63°.

ergibt, als Entwässerungsprodukt des Astrakanits dort auf, wo die Gesamtkonzentration am größten wird, also an der Magnesiumsulfatseite, liegt somit nicht auf der gleichen Seite des Astrakanits wie der Vanthoffit.

Bei der Überprüfung des von mir früher für 74,6° gefundenen Zweisalzpunktes Kieserit–Löweit stellte sich heraus, daß er in Wirklichkeit bei $m = 11{,}74$ und $x = 10{,}23$ liegt und sich meine damaligen Angaben auf den metastabilen Zweisalzpunkt Löweit–Hexahydrat beziehen. Das von mir seinerzeit angesetzte Heptahydrat hatte sich also wie bei den oben erwähnten Versuchen Clermont's nur bis zum Hexahydrat, nicht bis zum Kieserit entwässert, dessen Anwesenheit durch feinpulverigen Löweit vorgetäuscht worden ist. Die Lage des Zweisalzpunktes Glaubersalz–Astrakanit bei 22° wurde von Pitzler[1]) als $x = 38{,}57$, $m = 13{,}07$ bestimmt.

b) Die Polytherme des Systems Na_2SO_4–H_2O zwischen 0° und 100°.

Von den beiden zum Bau der xmt-Polytherme des ternären Randsystems $MgSO_4$–Na_2SO_4–H_2O erforderlichen Löslichkeitsdiagrammen der Systeme Na_2SO_4–H_2O und $MgSO_4$–H_2O habe ich das letztere schon in der letzten Fortsetzung[2]) dieser Untersuchungsreihe gezeigt. Über die Löslichkeit des Natriumsulfats in Wasser sind in der Literatur überaus zahlreiche Angaben zu finden. So konnte ich für die stabile Löslichkeitskurve zwischen 0° und 100° nahezu 100 Werte sammeln. Da ich der Kürze halber leider die berechneten m-Werte einander nicht in einer besonderen zusammenfassenden Tabelle gegenüberstellen kann, beschränke ich mich darauf, sie auf Grund ihrer Lage in dem mt-Diagramm, Figur 4, in welches ich sie nach Möglichkeit eingetragen habe, für die Polytherme auszuwerten. Die Thenarditkurve ist in zehnfach größerem m-Maßstabe gezeichnet als die Glaubersalzkurve. Schon Gay-Lussac[3]) hat die Löslichkeit des Natriumsulfats über das gesamte Temperaturgebiet untersucht. Seinen sowie den später namentlich von Mulder[4]), Loewel[5]), Löwenherz[6]) und Seidell[7]) hinzukommenden Angaben stellte Berkeley[8])

[1]) Diplomarbeit H. Pitzler (1927), Technische Hochschule Aachen.
[2]) l. c., S. 1.
[3]) J. L. Gay-Lussac, Ann. chim. phys. (2) **11** (1819), 312.
[4]) Mulder, Scheikundige Verhandelungen en Ouderzoekingen (1864).
[5]) H. Loewel, Ann. chim. phys. (3) **49** (1857), 50.
[6]) R. Löwenherz, Z. phys. Chem. **18** (1895), 70.
[7]) A. Seidell, Amer. chem. J. **27** (1902), 52.
[8]) E. of Berkeley, Phil. Trans. **203**, A (1904), 209.

eine neue Kurve gegenüber. Er achtete vor allem auf genaue Versuchstemperaturen, und so liegen seine Ergebnisse auch viel besser auf einer Linie als die Gay-Lussac's. Unter Heranziehung weiterer Befunde habe ich den Glaubersalzast nunmehr derart extrapoliert,

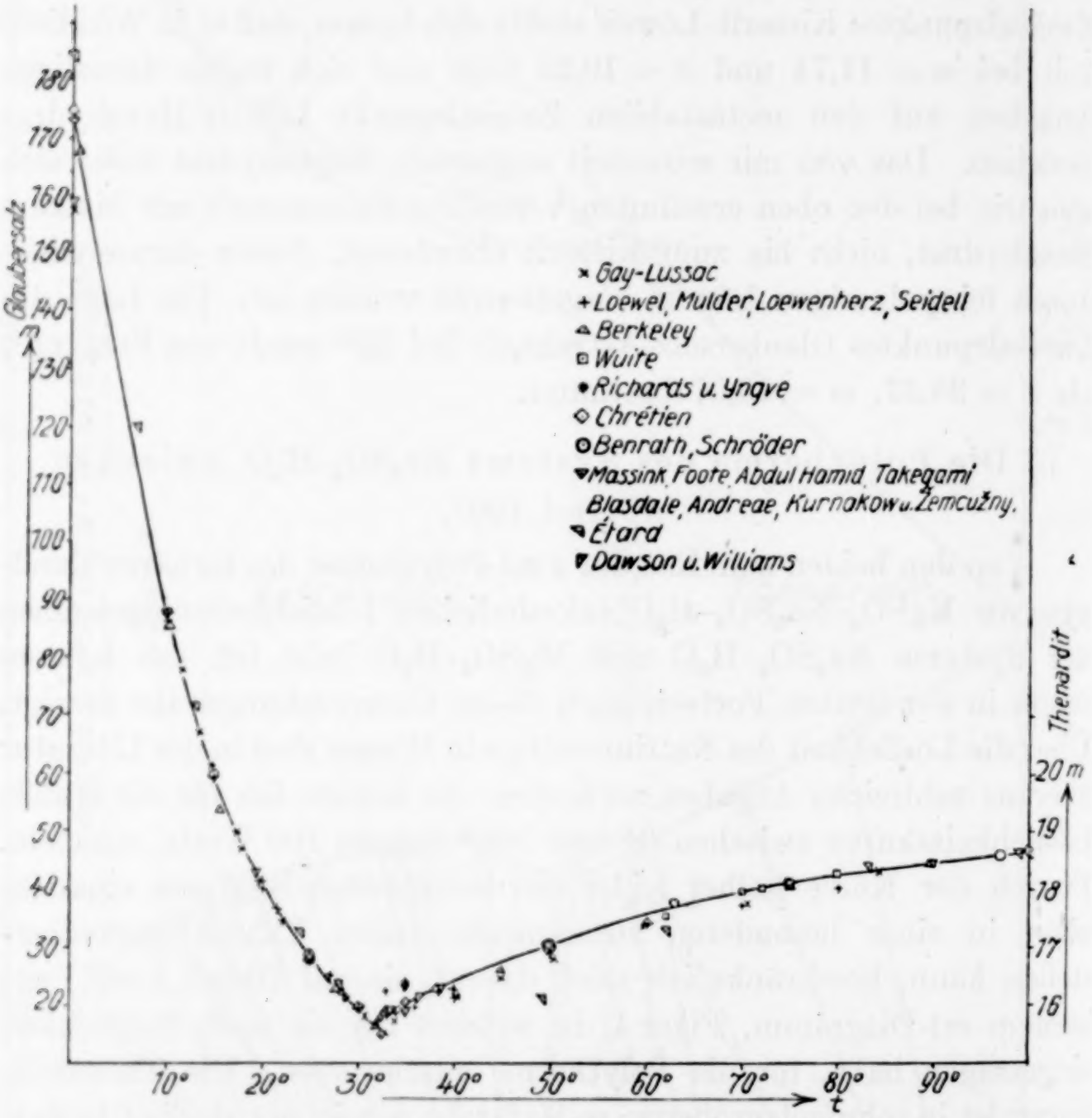


Fig. 4. Die Polytherme des Systems Na_2SO_4–H_2O von 0° bis 100°.

daß er zwischen 10° und 25° im m-Wert über dem nach Berkeley sich ergebenden liegt und dadurch etwas schwächer gekrümmt ist als dieser. Die neue Kurve stützt sich hauptsächlich auf die sehr genauen Ergebnisse Richard's und Yngve's[1]) und erfaßt von den älteren Befunden die mit den höchsten m-Werten. Hierbei habe ich nur die Angaben Étard's[2]), nach dem das Dekahydrat eine noch geringere

[1]) T. W. Richards u. V. Yngve, Amer. Chem. Soc. 40 (1918), 164.
[2]) A. Étard, Ann. chim. phys. (7) 2 (1894), 548.

Löslichkeit haben würde, unberücksichtigt gelassen. Es konnten nicht sämtliche Werte eingezeichnet werden, da sie zum Teil sehr nahe beieinander liegen. So sind z. B. für genau 25° außer von LOEWEL[1]) und MULDER[2]) von MASSINK[3]), BLASDALE[4]), TAKEGAMI[5]), KURNAKOW und ŽEMCUŽNY[6]), FOOTE[7]), ABDUL HAMID[8]), CHRÉTIEN[9]) und BENRATH[10]) Angaben vorhanden, die zwischen $m = 28{,}1$ und 28,7 schwanken. Die nach SEIDELL[11]) zu berechnende Verdünnung von $m = 27{,}4$ scheidet demnach aus. Bei 0° machen sich die Differenzen zwischen den Ergebnissen der einzelnen Forscher im m-Wert stärker bemerkbar. Nach GAY-LUSSAC entspricht die Verdünnung bei 0° einem m-Wert von 157, nach MULDER von 164,3, nach ÉTARD von 184,4, nach KURNAKOW und ŽEMCUŽNY von 158,8; ferner schneidet die LOEWEL'sche Kurve die 0°-Abszisse bei 157,8, die BERKELEY'sche bei 178,9, der Unterschied beträgt also mehr als 25 m. Ich habe den von CHRÉTIEN[9]) gefundenen Wert ($m = 174{,}7$) bevorzugt, weil auch von ANDREAE[12]) annähernd der gleiche ($m = 172{,}9$) ermittelt wurde. Da der Löslichkeitskoeffizient des Thenardits viel kleiner ist als der des Dekahydrats, so zeigen sich auf der Thenarditkurve zwischen den einzelnen Befunden geringere Abweichungen als auf der Glaubersalzkurve. Der von mir mit Hilfe der Werte von BENRATH und mir neu aufgestellten m-Kurve ordnen sich die Befunde CHRÉTIEN's[9]) DAWSON's und WILLIAMS'[13]), die meisten WUITE's[14]) und die Werte ÉTARD's für 85° und 99° gut ein. Die von GAY-LUSSAC[15]) und MULDER[2]) angegebenen Löslichkeiten sind nach ihr sämtlich zu groß, ebenso wie die von BERKELEY[16]) für 45° und 60° und von ÉTARD 49° und 62° stammenden.

---

[1]) H. LOEWEL, l. c.
[2]) MULDER, l. c.
[3]) A. MASSINK, Z. phys. Chem. **92** (1918), 364.
[4]) W. C. BLASDALE, J. Ind. Eng. Chem. **12** (1920), 164.
[5]) SH. TAKEGAMI, Mem. Coll. of Science, Kyoto **4** (1921), 317; **5** (1922), 191.
[6]) V. S. KURNAKOW u. S. F. ŽEMCUŽNY, Z. anorg. u. allg. Chem. **140** (1924), 150.
[7]) H. W. FOOTE, Amer. Journ. Sci. (5) **9** (1925), 441.
[8]) M. A. HAMID, Soc. **129** (1926), 199.
[9]) A. CHRÉTIEN, Caliche (1926).
[10]) BENRATH, l. c., S. 1.
[11]) SEIDELL, l. c.
[12]) J. L. ANDREAE, Z. phys. Chem. **82** (1913), 111.
[13]) H. M. DAWSON und P. WILLIAMS, Journ. Phys. Chemistry **4** (1900), 370; Ztschr. für Elektrochemie **6** (1899), 141.
[14]) J. P. WUITE, Z. phys. Chem. **86** (1914), 349.
[15]) J. L. GAY-LUSSAC, l. c.
[16]) E. OF BERKELEY, l. c.

c) Die Polytherme des Systems $MgSO_4$–Na_2SO_4–H_2O zwischen 0^0 und 100^0.

Die Polytherme des Randsystems $MgSO_4$–Na_2SO_4–H_2O, über welches eine Reihe von Arbeiten vorliegen, so besonders von Roozeboom[1]), van't Hoff und seinen Mitarbeitern[2]), D'Ans[3]), Hildebrand[4]), Blasdale[5]), Takegami[6]), Küpper[7]), Kurnakow und Žemcužny[8]), Archibald und Gale[9]), Jänecke[10]) und Blasdale und Robson[11]), ist zu wiederholten Malen aufgestellt und verbessert worden. Des Raummangels wegen ziehe ich zur vergleichenden Kritik nur die jüngste Arbeit von Blasdale und Robson[11]) heran. Diese Forscher haben auf Grund wertvoller eigener Untersuchungen im vorigen Jahre abermals versucht, das Löslichkeits-Temperaturdiagramm des Systems endgültig sicherzustellen. Ihre Gleichgewichtsbestimmungen beschränken sich auf das Temperaturgebiet von 67—100^0, in welchem sie die Isothermen bei 75^0, 85^0, 95^0 und 100^0 experimentell neu festlegten. Unterhalb von 67^0 dagegen stützen sie sich auf Daten älteren Ursprungs. Im Gegensatze hierzu gelingt es mir, die Polytherme, welche Figur 5 in der xmt-Darstellung zeigt, mit Hilfe der sechs nunmehr gegebenen Isothermen von Benrath und mir lediglich aus eigenen, wirklich vergleichbaren Befunden aufzubauen. Eine theoretische Zusammenfassung führte Froehlich[12]) vor kurzem zu der gleichen Polytherme wie Blasdale und Robson. Im Anschluß an diese Veröffentlichung habe ich bereits[13]) das nach Blasdale und Robson berechnete xt-Diagramm mit dem eigenen, der Vertikalprojektion der Figur 5, verglichen. In den beiden Diagrammen ist die xt-Lage der Zweisalzlinien voneinander etwas ver-

---

[1]) H. W. B. Roozeboom, Rec. Trav. Pays-Bas **6** (1887), 333; Z. phys. Chem. **2** (1888), 513.

[2]) J. H. van't Hoff, Ozeanische Salzablagerungen.

[3]) J. D'Ans, Kali **9** (1915), 177.

[4]) J. H. Hildebrand, J. Ind. Eng. Chem. **10** (1918), 96.

[5]) W. C. Blasdale, l. c.

[6]) Sh. Takegami, l. c.

[7]) A. Küpper, Mitteilungen der Kaliforschungsanstalt (1923), I.

[8]) V. S. Kurnakow und S. F. Žemcužny, l. c.

[9]) E. H. Archibald u. W. A. Gale, Journ. Amer. Chem. Soc. **46** (1924), 1765.

[10]) E. Jänecke, Doelters Handbuch der Mineralchemie IV, 2, S. 17.

[11]) W. C. Blasdale u. H. L. Robson, Journ. Amer. Chem. Soc. **50** (1928), 35.

[12]) W. Froehlich, Z. angew. Chem. **42** (1929), 660.

[13]) W. Schröder, Z. angew. Chem. **42** (1929), erscheint demnächst.

schieden. Da die Ursache in der Arbeitsweise der älteren Forscher zu suchen ist, habe ich gefolgert, daß die von mir aufgestellte Polytherme der von FROEHLICH gezeigten zum mindesten gleichwertig

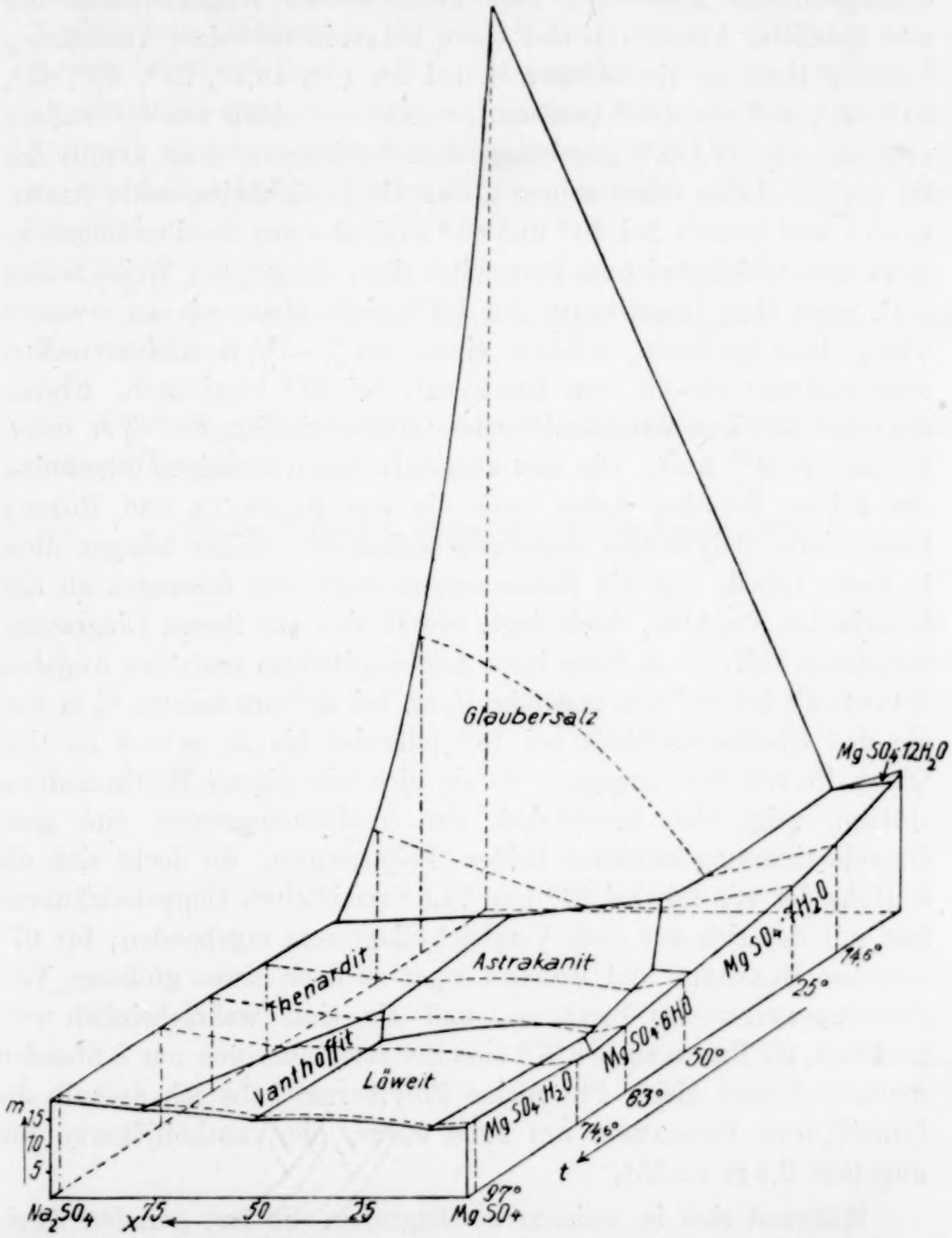


Fig. 5. Die Polytherme des Systems $MgSO_4$–Na_2SO_4–H_2O von 0° bis 100°.

ist. Im folgenden werde ich nur die bei der von ihm benutzten xt-Darstellungsweise unberücksichtigt bleibenden Verdünnungen in den beiden Polythermen kurz gegeneinander abschätzen. Die älteren

Forscher geben durchweg nur die invarianten Punkte an, und so leiten sich die m-Werte der Vergleichspolytherme unterhalb von 60° fast ausschließlich aus den von Roozeboom[1]) und Archibald und Gale[1]) durchgeführten Messungen her. Roozeboom's Angaben sind nur sehr spärlich. Archibald und Gale haben in teilweiser Ausnutzung früherer Befunde die Isothermen bei 0°, 10°, 18,7°, 25°, 30°, 40°, 50°, 60°, 80° und 100° bestimmt, welche unterhalb von 60° nahezu mit den von D'Ans[1]) gegebenen übereinstimmen. Nun konnte ich im vorigen Jahre schon zeigen[2]), daß die Löslichkeitspunkte Archibald's und Gale's bei 60° und 80° zweifellos aus Bestimmungen an unwahren Gleichgewichten hergeleitet sind. In gleicher Weise besitzt z. B. auch ihre Löweitkurve bei 100° nicht etwa, wie zu erwarten wäre, einen größeren, sondern einen um 1—1¾ m kleineren Verdünnungswert als die von Benrath[1]) bei 97° bestimmte. Ebenso liegt bei 50° ihre Astrakanitkurve durchschnittlich um ¾ m tiefer, als Kojitsch[3]) fand. Die also allgemein unzuverlässigen Ergebnisse der beiden Forscher haben auch die von Blasdale und Robson konstruierte Polytherme ungünstig beeinflußt. Leider bringen diese in ihrer Tabelle nur die Zusammensetzungen der Lösungen an den invarianten Punkten, doch liegt, soweit sich aus ihrem Diagramme berechnen läßt, die m-Höhe ihres Astrakanitfeldes nach den Angaben Benrath's bei 50° um ungefähr ½ m, bei 25° um nahezu ⅕ m und die des Glaubersalzfeldes bei 15° teilweise bis zu $m = 6$ zu tief. Oberhalb von 60° dagegen, wo sie sich auf eigene Bestimmungen stützen, zeigt sich hinsichtlich der Verdünnungswerte eine gute Übereinstimmung zwischen beiden Polythermen. So deckt sich die m-Höhe der von mir bei 63° und 74,6° ermittelten Doppelsalzkurven fast mit der sich aus dem Vergleichsdiagramm ergebenden; für 97° kommen Blasdale und Robson sogar zu noch etwas größeren Verdünnungswerten als Benrath, und sie sind wahrscheinlich vorzuziehen, da Benrath bei 97° eine Schütteldauer von nur 8 Stunden für ausreichend hielt. Für meine Polytherme habe ich deshalb die Löweitkurve Benrath's um rund 0,3 m, die Vanthoffitkurve um ungefähr 0,5 m erhöht.

Während sich in meinem xt-Diagramm die fast geraden Zweisalzlinien in den bekannten Temperaturhöhen der Dreisalzpunkte

---

[1]) l. c.
[2]) l. c., S. 80.
[3]) Vgl. A. Benrath, l. c.

Kieserit-Löweit-Hexahydrat, Löweit-Astrakanit-Vanthoffit, Thenardit-Vanthoffit-Astrakanit, Hexahydrat-Heptahydrat-Astrakanit und Hexahydrat-Löweit-Astrakanit schneiden, verschieben sich die beiden Dreisalzpunkte Thenardit-Astrakanit-Glaubersalz und Astrakanit-Heptahydrat-Glaubersalz, die nach D'Ans[1]) bei 27° und nach van't Hoff[2]) bei 20,6° liegen sollen, auf ungefähr $28^1/_2{}^0$ und $21^3/_4{}^0$. Es ist sehr interessant, daß auch die Extrapolationen Blasdale's und Robson's zu dem gleichen Ergebnis (berechnet 28° und 21,7°) führen, wie überhaupt beide Polythermen grundsätzlich einander sehr ähnlich sind.

[1]) D'Ans, l. c.

[2]) J. H. van't Hoff u. W. Meyerhoffer, Sitzungsber. Preuß. Akad. Wiss. (1904), S. 1418.

Aachen, *Anorganisches und elektrochemisches Institut der Technischen Hochschule.*

Bei der Redaktion eingegangen am 25. August 1929.

Beziehung zwischen der Lichtintensität und der Geschwindigkeit photochemischer Reaktionen zwischen Brom und Propyl-, Isopropyl- und Butylalkohol.

Von Jugal Kishore Verma und N. R. Dhar.[1])

Um den Einfluß einer Änderung der einfallenden Strahlung auf die Geschwindigkeit photochemischer Reaktionen zwischen Brom einerseits und Propyl-, Isopropyl- und Butylalkohol andererseits zu untersuchen, wurde vor das Reaktionsgefäß eine Irsiblende gesetzt. Durch Änderung des Durchmessers der Diaphragmenöffnung konnte die auf das Reaktionsgefäß fallende Lichtmenge und damit die Lichtintensität verändert werden. Als Lichtquellen wurden die Sonne und eine gasgefüllte 1000-Watt-Wolframlampe benutzt. Bei der letzteren kamen auch verschiedene Lichtfilter zur Anwendung, um mit Strahlungen verschiedener Wellenlänge arbeiten zu können.

Durch Kaliumbromid wurden diese Reaktionen merklich verzögert; es konnten daher zur Herabsetzung der Geschwindigkeit dieser thermischen Reaktionen verschiedene Mengen Kaliumbromid zugesetzt werden.

Die Versuchsdaten sind in den folgenden Tabellen enthalten.

A. I. n/50-Brom und Propylalkohol (10 cm³ auf 100 cm³ verdünnt). Temp.: 30° C. — Je 20 cm³ angewandt.

Durchmesser der Blende cm	k_1 für monomolekulare Reaktion	k_1 nach Abzug d. Dunkelreaktion: $k_1 = \mathbf{0{,}0126}$
	1000-Wattlampe.	
3	0,0200	0,0074
1,5	0,0146	0,0020
0,5	0,01285	0,00025
	II. n/50-Brom in 12 g KBr.	Dunkelrk.: $k_1 = \mathbf{0{,}0030}$
	1000 Wattlampe.	
3	0,0062	0,0032
1,5	0,0062	0,0012
0,5	0,0033	0,0003

[1]) Aus dem englischen Manuskript übersetzt von I. Koppel-Berlin.

III. n/50-Brom in 25 g KBr.

Durchmesser der Blende cm	k_1 für monomolekulare Reaktion	k_1 nach Abzug d. Dunkelreaktion
	1000-Wattlampe.	Dunkelrk.: $k_1 = 0{,}0019$
3	0,0051	0,0032
1,5	0,0035	0,0016
0,5	0,0024	0,0005
IV. n/50-Br_2 + 10 cm^3 verdünnter Propylalkohol.		
	Spektralgebiet: $\lambda = 5650$ Å.	Dunkelrk.: $k_1 = 0{,}0126$
3	0,0180	0,0054
1,5	0,0141	0,0015
0,5	0,0128	0,0002
V.	Spektralgebiet: $\lambda = 7304$ Å.	Dunkelrk.: $k_1 = 0{,}0126$
3	0,0158	0,0032
1,5	0,0134	0,0008
0,5	0,0127	0,0001
VI. n/50-Br_2 + 10 cm^3 verdünnter Propylalkohol.		
	Temp.: 20° C. Sonnenlicht.	Dunkelrk.: $k_1 = 0{,}0042$
3	0,0232	0,0190
1,5	0,0168	0,0126
0,5	0,0091	0,0049
VII. n/50-Br_2 mit 25 g KBr.		Dunkelrk.: $k_1 = 0{,}0018$
	Sonnenlicht	
3	0,0188	0,0170
1,5	0,0148	0,0130
0,5	0,0083	0,0065

A. Brom und Propylalkohol.

Bei direkter Proportionalität zur Intensität gilt	Bei Proportionalität zur Quadratwurzel der Intensität gilt
$\frac{I}{II} = \frac{9}{\frac{9}{4}} = 4$	$\frac{I}{II} = \sqrt{4} = 2$
$\frac{II}{III} = \frac{2{,}25}{0{,}25} = 9$	$\frac{II}{III} = \sqrt{9} = 3$
$\frac{I}{III} = \frac{9}{0{,}25} = 36$	$\frac{I}{III} = \sqrt{36} = 6$

Verhältnis der Geschwindigkeiten.

I	II	III	IV
$\frac{I}{II} = \frac{0{,}0074}{0{,}0020} = 3{,}7$	$\frac{I}{II} = \frac{0{,}0032}{0{,}0012} = 2{,}5$	$\frac{I}{II} = \frac{0{,}0032}{0{,}0016} = 2$	$\frac{I}{II} = \frac{0{,}0054}{0{,}0015} = 3{,}6$
$\frac{II}{III} = \frac{0{,}0020}{0{,}00025} = 8$	$\frac{II}{III} = \frac{0{,}0012}{0{,}0003} = 4$	$\frac{II}{III} = \frac{0{,}0016}{0{,}0005} = 3{,}2$	$\frac{II}{III} = \frac{0{,}0015}{0{,}0002} = 7{,}5$
$\frac{I}{III} = \frac{0{,}0074}{0{,}00025} = 29{,}6$	$\frac{I}{III} = \frac{0{,}0032}{0{,}0003} = 10$	$\frac{I}{III} = \frac{0{,}0032}{0{,}0005} = 6{,}4$	$\frac{I}{III} = \frac{0{,}0054}{0{,}0002} = 27$

Verhältnis der Geschwindigkeiten

V	VI	VII
$\frac{I}{II}=\frac{0{,}0032}{0{,}0008}=4$	$\frac{I}{II}=\frac{0{,}0190}{0{,}0126}=1{,}5$	$\frac{I}{II}=\frac{0{,}0170}{0{,}0130}=1{,}3$
$\frac{II}{III}=\frac{0{,}0008}{0{,}0001}=8$	$\frac{II}{III}=\frac{0{,}0126}{0{,}0049}=2{,}7$	$\frac{II}{III}=\frac{0{,}0130}{0{,}0065}=2$
$\frac{I}{III}=\frac{0{,}0032}{0{,}0001}=32$	$\frac{I}{III}=\frac{0{,}0190}{0{,}0049}=3{,}8$	$\frac{I}{III}=\frac{0{,}0170}{0{,}0065}=2{,}6$

B. I. n/50-Brom und Isopropylalkohol

(5 cm³ auf 100 cm³ verdünnt).

Temp.: 30° C. — Je 20 cm³ angewandt.

Durchmesser der Blende cm	k_1 für monomolekulare Reaktion	k_1 nach Abzug d. Dunkelreaktion
	1000-Wattlampe	**Dunkelrk.: $k_1 = 0{,}0071$**
3	0,0150	0,0079
1,5	0,0094	0,0023
0,5	0,0074	0,0003
	II. Spektralgebiet: $\lambda = 5650$ Å.	Dunkelrk.: $k_1 = 0{,}0071$
3	0,0131	0,0060
1,5	0,0087	0,0016
0,5	0,0073	0,0002
	III. Spektralgebiet: $\lambda = 7304$ Å.	Dunkelrk.: $k_1 = 0{,}0071$
3	0,0110	0,0039
1,5	0,0081	0,0010
0,5	0,00721	0,00011
	IV. Temp. 20° C. Mit 12 g KBr. 1000-Wattlampe	Dunkelrk.: $k_1 = 0{,}0016$
3	0,0064	0,0048
1,5	0,0037	0,0021
0,5	0,0022	0,0006
	V. Mit 25 g KBr. 1000-Wattlampe	Dunkelrk.: $k_1 = 0{,}0011$
3	0,0058	0,0047
1,5	0,0034	0,0023
0,5	0,0018	0,0007
	VI. Sonnenlicht.	Dunkelrk.: $k_1 = 0{,}0024$
3	0,0274	0,025
1,5	0,0155	0,0131
0,5	0,0067	0,0043
	VII. Mit 25 g KBr. — Sonnenlicht.	Dunkelrk.: $k_1 = 0{,}0011$
3	0,0189	0,0178
1,5	0,0138	0,0127
0,5	0,0059	0,0048

B. Brom und Isopropylalkohol.

(Theoretische Werte vgl. unter A.)

Verhältnis der Geschwindigkeiten.

I	II	III	IV
$\frac{I}{II} = \frac{0{,}0079}{0{,}0023} = 3{,}4$	$\frac{I}{II} = \frac{0{,}0060}{0{,}0016} = 3{,}8$	$\frac{I}{II} = \frac{0{,}0039}{0{,}0010} = 3{,}9$	$\frac{I}{II} = \frac{0{,}0048}{0{,}0021} = 2{,}3$
$\frac{II}{III} = \frac{0{,}0023}{0{,}0003} = 7{,}6$	$\frac{II}{III} = \frac{0{,}0016}{0{,}0002} = 8$	$\frac{II}{III} = \frac{0{,}0010}{0{,}00011} = 9{,}09$	$\frac{II}{III} = \frac{0{,}0021}{0{,}0006} = 3{,}8$
$\frac{I}{III} = \frac{0{,}0079}{0{,}0023} = 26{,}3$	$\frac{I}{III} = \frac{0{,}0060}{0{,}0002} = 30$	$\frac{I}{III} = \frac{0{,}0039}{0{,}00011} = 35{,}4$	$\frac{I}{III} = \frac{0{,}0048}{0{,}0006} = 8$

V	VI	VII
$\frac{I}{II} = \frac{0{,}0047}{0{,}0023} = 2{,}05$	$\frac{I}{II} = \frac{0{,}0250}{0{,}0131} = 1{,}9$	$\frac{I}{II} = \frac{0{,}0178}{0{,}0127} = 1{,}4$
$\frac{II}{III} = \frac{0{,}0023}{0{,}0007} = 3{,}2$	$\frac{II}{III} = \frac{0{,}0131}{0{,}0043} = 3$	$\frac{II}{III} = \frac{0{,}0127}{0{,}0048} = 2{,}6$
$\frac{I}{III} = \frac{0{,}0047}{0{,}0007} = 6{,}6$	$\frac{I}{III} = \frac{0{,}025}{0{,}0043} = 5{,}8$	$\frac{I}{III} = \frac{0{,}0178}{0{,}0048} = 3{,}7$

C. n/50-Bromlösung und Butylalkohol

(5 cm³ zu 100 cm³ verdünnt).

Temp.: 30° C. — Je 20 cm³ angewandt.

Durchmesser der Blende cm	k_1 für monomolekulare Reaktion	k_1 nach Abzug d. Dunkelreaktion
	1000 Wattlampe	Dunkelrk.: $k_1 = 0{,}0056$
3	0,0152	0,0096
1,5	0,0084	0,0028
0,5	0,0060	0,0004
	II. $\lambda = 4725$ Å.	Dunkelrk.: $k_1 = 0{,}0056$
3	0,0142	0,0086
1,5	0,0080	0,0024
0,5	0,0059	0,0003
	III. $\lambda = 7304$ Å.	Dunkelrk.: $k_1 = 0{,}0056$
3	0,0127	0,0071
1,5	0,0074	0,0018
0,5	0,0058	0,0002
	IV. Mit 12 g KBr.	Dunkelrk.: $k_1 = 0{,}0016$
	Temp.: 20° C. 1000-Wattlampe.	
3	0,0052	0,0036
1,5	0,0031	0,0015
0,5	0,0021	0,0005
	V. Mit 25 g KBr.	Dunkelrk.: $k_1 = 0{,}0012$
	1000-Wattlampe	
3	0,0048	0,0036
1,5	0,0029	0,0017
0,5	0,0018	0,0006

Durchmesser der Blende cm	k_1 für monomolekulare Reaktion	k_1 nach Abzug d. Dunkelreaktion
	VI. Sonnenlicht	Dunkelrk.: $k_1 = 0{,}0020$
3	0,0202	0,0180
1,5	0,0110	0,0090
0,5	0,0051	0,0031
	VII. Mit 25 g KBr. Sonnenlicht	Dunkelrk.: $k_1 = 0{,}0012$
3	0,0126	0,0114
1,5	0,0083	0,0071
0,5	0,0040	0,0028

C. Brom und Butylalkohol.

Verhältnis der Geschwindigkeiten.

I	II	III	IV
$\frac{I}{II} = \frac{0{,}0096}{0{,}0028} = 3{,}4$	$\frac{I}{II} = \frac{0{,}0086}{0{,}0024} = 3{,}6$	$\frac{I}{II} = \frac{0{,}0071}{0{,}0018} = 3{,}94$	$\frac{I}{II} = \frac{0{,}0036}{0{,}0015} = 2.4$
$\frac{I}{II} = \frac{0{,}0028}{0{,}0004} = 7$	$\frac{II}{III} = \frac{0{,}0024}{0{,}0003} = 8$	$\frac{II}{III} = \frac{0{,}0018}{0{,}0002} = 9$	$\frac{II}{III} = \frac{0{,}0015}{0{,}0005} = 3$
$\frac{I}{III} = \frac{0{,}0096}{0{,}0004} = 24$	$\frac{I}{III} = \frac{0{,}0086}{0{,}0003} = 29$	$\frac{I}{III} = \frac{0{,}0071}{0{,}0002} = 35{,}5$	$\frac{I}{III} = \frac{0{,}0036}{0{,}0005} = 7{,}2$

V	VI	VII
$\frac{I}{II} = \frac{0{,}0036}{0{,}0017} = 2{,}1$	$\frac{I}{II} = \frac{0{,}0180}{0{,}0090} = 2$	$\frac{I}{II} = \frac{0{,}0114}{0{,}0071} = 1{,}6$
$\frac{II}{III} = \frac{0{,}0017}{0{,}0006} = 2{,}8$	$\frac{II}{III} = \frac{0{,}0090}{0{,}0031} = 2{,}9$	$\frac{II}{III} = \frac{0{,}0071}{0{,}0028} = 2{,}5$
$\frac{I}{III} = \frac{0{,}0036}{0{,}0006} = 6$	$\frac{I}{III} = \frac{0{,}0180}{0{,}0031} = 5{,}8$	$\frac{I}{III} = \frac{0{,}0114}{0{,}0028} = 4{,}1$

Die Ergebnisse zeigen, daß die Beziehung zwischen Intensität und Geschwindigkeit der Reaktion etwa von $^1/_4$ bis 1 schwankt. Hieraus ergibt sich, daß die Beziehung zwischen Intensität und Geschwindigkeit bei ein und derselben Reaktion verändert werden kann und nur abhängig ist von dem Verhältnis der Licht- und der Dunkelreaktion. Wenn die Geschwindigkeit der thermischen Reaktion durch Zusatz großer Mengen von Kaliumbromid merklich herabgesetzt ist und das Reaktionsgemisch dem Sonnenlicht ausgesetzt wird, so erfolgt eine große Beschleunigung des chemischen Umsatzes durch Lichtadsorption und die Beziehung zwischen Intensität und Geschwindigkeit nähert sich $^1/_4$ oder $^1/_3$. Diese Beziehung wächst, wenn die Beschleunigung der Lichtreaktion über die entsprechende Dunkelreaktion abnimmt. Sie wächst und wird gleich 1 in der Gegend von $\lambda = 7304$ Å. Hier ist das Licht nicht intensiv und die photochemische

Beschleunigung sehr gering, und da kein Kaliumbromid vorhanden ist, so erfolgt die Dunkelreaktion sehr schnell. Das Ergebnis ist, daß die Beschleunigung durch Licht nicht sehr ausgesprochen ist im Vergleich mit der Dunkelreaktion, und das Verhältnis zwischen Intensität und Geschwindigkeit steigt auf die Einheit.

Die Ergebnisse sind in völliger Übereinstimmung mit unseren Schlüssen, daß die Beziehung zwischen Intensität und Geschwindigkeit einer Reaktion beherrscht wird durch das Verhältnis der Licht- und Dunkelreaktionen. Ähnliche Ergebnisse wurden in diesem Laboratorium bei verschiedenen anderen Reaktionen erzielt.

Um sicherzustellen, daß die Absorption der Strahlung der Intensität der einfallenden Strahlung angenähert proprotional ist, haben wir die Absorption der einfallenden Strahlung durch ein Radiomikrometer von Boys bestimmt, wobei die folgenden Zahlen erhalten wurden.

Brom und Propylalkoholabsorption.
Temperatur: 30° C. Lichtfilter (4 + 7) $\lambda = 5650$ Å.

Durchmesser der Blenden in cm		Ablenkung in cm	Unterschied der Ablenkungen
3	Wasser	27,5	5,5
	Gemisch	22,0	
1,5	Wasser	23,5	1,4
	Gemisch	22,1	
0,5	Wasser	18	0,2
	Gemisch	17,8	

Verhältnis der Absorption	Verhältnis der Intensitäten
$\frac{I}{II} = \frac{5,5}{1,4} = 3,8$	$\frac{I}{II} = \frac{9}{2,25} = 4$
$\frac{II}{III} = \frac{1,4}{0,2} = 7$	$\frac{II}{III} = \frac{2,25}{0,25} = 9$
$\frac{I}{III} = \frac{5,5}{0,2} = 27$	$\frac{I}{III} = \frac{9}{0,25} = 36$

Der Betrag der Adsorption einer Strahlung von 5650 Å durch ein Gemisch von Propylalkohol und Brom ist fast direkt proportional der Intensität der einfallenden Strahlung. Die mitgeteilten Ergebnisse beweisen entscheidend, daß die Beziehung zwischen der Geschwindigkeit der Reaktion zwischen Propylalkohol und Brom, sowie der Strahlungsintensität und der absorbierten Lichtmenge an-

genähert zwischen $^1/_4$ und 1 wechseln kann in Abhängigkeit von der Reaktionsgeschwindigkeit der Licht- und Dunkelreaktionen.

Zusammenfassung.

1. Die Versuchsergebnisse zeigen, daß die Beziehung zwischen der Intensität des Lichtes und der Geschwindigkeit photochemischer Reaktionen zwischen Brom einerseits und Propyl-, Isopropyl- und Butylalkohol andererseits unter verschiedenen Bedingungen zwischen $^1/_4$ und 1 wechselt.

2. Bei Gegenwart eines Überschusses von Kaliumbromid, der den chemischen Umsatz merklich verzögert, wird im Sonnenlicht bei großer photochemischer Beschleunigung das Verhältnis klein und sinkt auf $^1/_4$.

3. In Abwesenheit von Kaliumbromid und bei Strahlungen, welche nicht durch die Reaktionsgemische erheblich absorbiert werden, wo also die photochemische Beschleunigung gering ist, steigt das Verhältnis auf 1 an.

4. In anderen Fällen ist das Verhältnis etwa $^1/_2$.

5. Messungen der Absorption von Strahlung der Wellenlänge 5650 Å durch ein Brom–Propylalkoholgemisch zeigt, daß die Absorption fast direkt proportional der einfallenden Strahlung ist. Demnach ist es klar, daß das Verhältnis zwischen der absorbierten Energie und der Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Brom und Propylalkohol von $^1/_4$ bis 1 sich verändern kann.

Allahabad (*Indien*), *Allahabad University, Chemisches Laboratorium.*

Bei der Redaktion eingegangen am 23. Mai 1929.

Messungen mit Hilfe der Dialysenmethode.

Beiträge zur Kenntnis des Systems Elektrolyt-Wasser.

Von H. Brintzinger und B. Troemer.

Mit 9 Figuren im Text.

Die neueren Anschauungen über das System Elektrolyt–Wasser sind im wesentlichen aus den Ergebnissen von Experimentaluntersuchungen über das elektrische Leitvermögen, die Verdünnungswärme, Osmose, Refraktion und Diffusion abgeleitet.

Bei der Kompliziertheit der Verhältnisse der irreversiblen elektrischen Leitfähigkeit, bei den Schwierigkeiten experimenteller Art, die der Untersuchung thermodynamischer Gleichgewichtserscheinungen infolge der Kleinheit der bei der Bestimmung der Verdünnungswärme sehr verdünnter Elektrolytlösungen auftretenden Wärmetönungen entgegenstehen und angesichts der derzeitigen Diskussion über das Wesen der Elektrolyte erschien es wünschenswert, weiteres experimentelles Material über das System Elektrolyt–Wasser durch Heranziehung einer neuen Untersuchungsmethode zu erhalten.

Eine solche Untersuchungsmethode, die den Vorzug einer leichten Durchführbarkeit besitzt, wurde durch den einen von uns[1]) in der bisher nur in der Kolloidchemie und auch dort nur für rein präparative Zwecke zur Darstellung möglichst elektrolytfreier kolloider Systeme benutzten Dialyse erkannt und durch die Feststellung der für sie maßgebenden Gesetze und Auffindung der Bedingungen, unter denen sie nach diesen Gesetzen verläuft, zu einer physikalisch-chemischen Meßmethode entwickelt, die, obwohl noch in einer Hinsicht kleine Schwierigkeiten bestehen, an deren Überwindung zur Zeit gearbeitet wird, sich für manche Untersuchungen als recht brauchbar erwiesen hat.

So läßt sich u. a. mit Hilfe dieser Methode feststellen, ob ein Stoff in einheitlicher oder uneinheitlicher Molekulargröße in einer Lösung vorhanden ist, und es ist uns gelungen, die zeitliche Ver-

[1]) H. Brintzinger, Z. anorg. u. allg. Chem. **168** (1927), 145 u. 150; H. Brintzinger u. B. Troemer, Z. anorg. u. allg. Chem. **172** (1928), 426.

änderung der Kieselsäure, ausgehend von der monomolekular gelösten über das ganze Gebiet der molekularen Dispersion hinweg bis zur kolloiddispersen Kieselsäure durch geeignete Auswertung des Dialysenverlaufes zu untersuchen und dabei festzustellen, daß sich bei dieser Alterung einheitliche molekulardisperse Kieselsäuren als Zwischenstufen bilden, die durch die kryoskopische Bestimmung sich als Di- und Tetrakieselsäure erwiesen.[1])

Ferner wurden mit W. Brintzinger[2]) einfache Beziehungen zwischen der Molekulargröße gleichmäßig gebauter organischer Stoffe und den Dialysenkoeffizienten ihrer Lösungen gefunden.

Es lag nun nahe, mit Hilfe dieser Methode auch Untersuchungen über das Verhalten von Elektrolytlösungen anzustellen und die Ergebnisse dieser Untersuchungen mit den durch andere Verfahren gewonnenen Daten zu vergleichen. Nur darf nicht übersehen werden, daß die durch diese Methode gefundenen Erscheinungen möglicherweise nicht eine Eigenschaft der untersuchten Elektrolyte rein zum Ausdruck bringen, sondern daß in den gewonnenen Resultaten vielleicht auch ein spezifischer Einfluß der betreffenden Elektrolytlösungen auf die Membran mit enthalten ist.

Unter diesem Vorbehalt seien unsere Versuchsergebnisse und die aus ihnen gefolgerten Gesetzmäßigkeiten mitgeteilt.

I. Die theoretische und experimentelle Grundlage der Dialysenmethode.

Das Prinzip der Methode beruht auf der Diffusion eines gelösten Stoffes durch eine — zwar jede Flüssigkeitsströmung verhindernde, für Ionen und Moleküle aber durchlässige — Membran[3]) in sein reines Lösungsmittel, in unserem besonderen Falle in destilliertes Wasser.

Natürlich ist ein gesetzmäßiger Ablauf der Dialyse nur durch sorgfältige Einhaltung der Versuchsbedingungen zu erreichen. Solche Bedingungen sind Konstanz von Temperatur, Erhaltung völliger Homogenität der zu dialysierenden Lösung, d. h. Vermeidung einer Verarmung der Lösung an gelöstem Stoff in der Nähe der Membran, sowie Einhaltung der Konzentration O im Außenwasser in bezug auf den zu dialysierenden Stoff.

Konstanz von Temperatur und praktische Einhaltung der Konzentration O im Außenwasser wird durch Verwendung eines Thermo-

---

[1]) H. Brintzinger u. B. Troemer, Z. anorg. u. allg. Chem. **181** (1929), 237.

[2]) W. Brintzinger, Noch unveröffentlichte Versuche.

[3]) Untersuchungen über den spezifischen Einfluß der Membran auf die Dialyse sind zur Zeit im Gange.

staten von möglichst großem Fassungsvermögen (etwa 15 l) erzielt, dessen Wasser zugleich als Außenwasser für den mit einem im Verhältnis zur Menge des Außenwassers sehr kleinen Volumen (etwa 100 cm^3) der zu untersuchenden Lösung gefüllten und mit einer genau bestimmten spezifischen Oberfläche (aus praktischen Gründen wählten wir für alle unsere Versuche die spezifische Oberfläche $F = 1$) arbeitenden Dialysator dient. Um jede Verdünnung des Dialysatorinhaltes durch Osmose zu vermeiden, welche bei Versuchen mit großer spezifischer Oberfläche (etwa $F > 5$) unter Umständen eintreten könnte, läßt man den Dialysator nicht ins Außenwasser eintauchen, sondern die Membran darf die Wasseroberfläche nur gerade berühren. Durch bei zahlreichen Versuchen angestellte Flüssigkeitsbilanzen konnte weder eine Vergrößerung des Volumens durch Osmose, noch eine Verringerung desselben infolge Strömens der Flüssigkeit durch die Membran unter dem Drucke der Flüssigkeitssäule festgestellt werden.

Völlige Homogenität der zu dialysierenden Flüssigkeit wird durch genügend schnelles Rühren gewährleistet.

Die Dialyse ist ein zeitlich verlaufender Vorgang, der durch in bestimmten Zeitabständen durchgeführte Untersuchungen verfolgt werden kann. Ihr zeitlicher Verlauf vollzieht sich unter den angeführten Bedingungen nach dem Abklingungsgesetz $c_t = c_0 \cdot e^{-\lambda t}$, worin c_0 und c_t die experimentell bestimmbare Konzentration zur Zeit 0 bzw. t und e die Basis des natürlichen Logarithmus darstellen. λ ist ein für jede Dialyse typischer Koeffizient, der nach $\lambda = -\frac{1}{t} \ln \frac{c_t}{c_0}$ errechnet wird und der sich proportional der spezifischen Oberfläche d. h. derjenigen Membranfläche, die für jeden Kubikzentimeter der zu dialysierenden Flüssigkeit zur Verfügung steht, ändert: $\lambda_1 : \lambda_2 : \lambda_3 = F_1 : F_2 : F_3$. Mit der Temperatur steht λ in folgender linearer Beziehung: $\lambda_{T'} = \lambda_T [1 + \alpha (T' - T)]$, worin α einen Temperaturkoeffizienten darstellt.

2. Der zeitliche Verlauf der Dialyse und der Dialysenkoeffizient der $^1/_{10}$-molaren Alkali- und Erdalkalichloridlösungen.

Wird innerhalb einer ganzen Versuchsreihe durch sorgfältige Einhaltung der angegebenen Versuchsbedingungen dafür gesorgt, daß die Dialysen gesetzmäßig ablaufen, dann ist auch zu erwarten, daß die Dialyse eines jeden diffusionsfähigen Stoffes einen ganz bestimmten zeitlichen Verlauf nimmt, welcher in einem für jeden solchen Stoff

typischen Dialysenkoeffizienten zum Ausdruck kommt, sofern nicht der Dialysenverlauf durch einen weiteren Faktor, wie z. B. durch Hydrolyse beeinflußt wird.

Fig. 1 zeigt den zeitlichen Verlauf der Dialysen von $^1/_{10}$-molaren Alkali- und Erdalkalichloridlösungen bei 18° C und unter Verwendung von „Pergamentpapier zur Dialyse C 155 : 100“ der Firma Schleicher und Schüll, und zwar wurde jeweils der Logarithmus von c_t, d.h. der Logarithmus der in 100 cm³ Dialysatorinhalt enthaltenen, in Kubik-

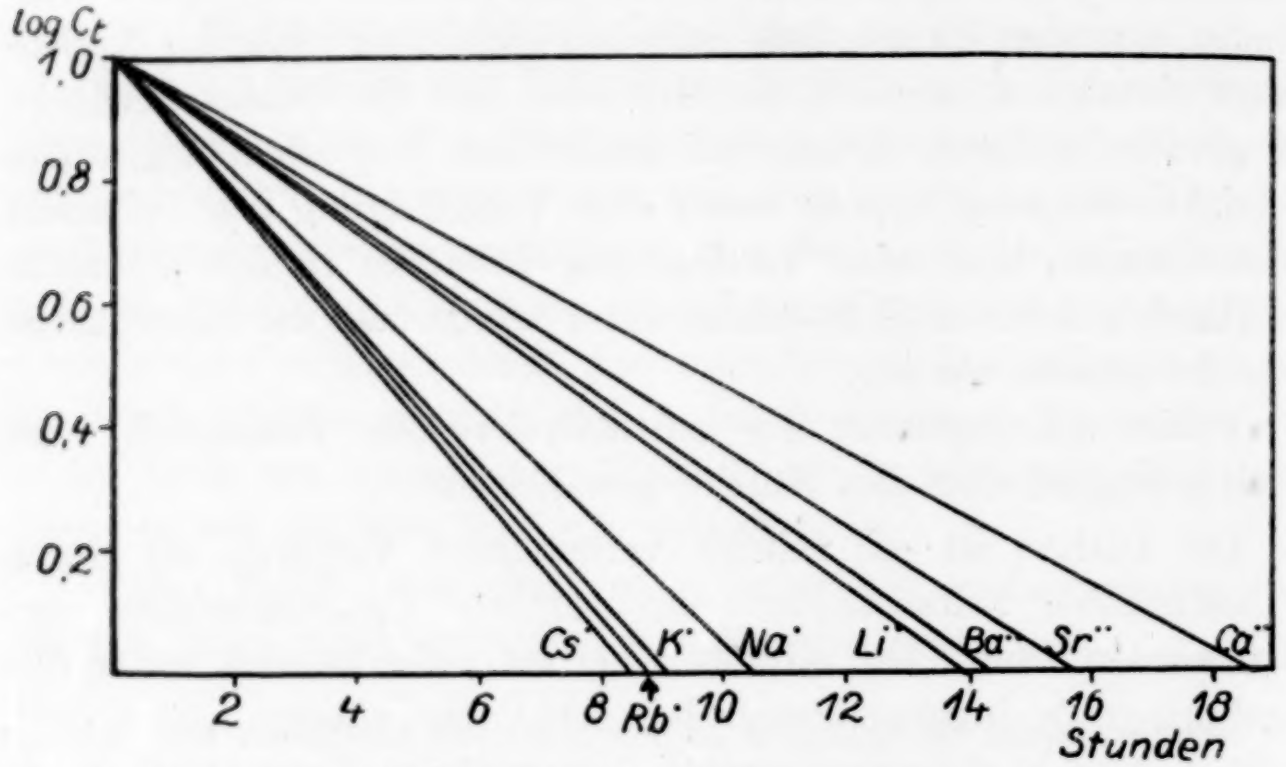


Fig. 1. Der zeitliche Verlauf der Dialyse von $^1/_{10}$-molaren Alkali- und Erdalkalichloridlösungen.

zentimeter ausgedrückten Äquivalente — log c_0 war in allen Fällen log 10,00 cm³ = 1,00000 — auf der Ordinate und die zugehörige Zeit auf der Abszisse aufgetragen. Dadurch, daß ausschließlich Chloride, also Verbindungen mit gleichem Anion untersucht wurden, eliminieren sich beim Vergleichen die Eigenschaften des Anions bis zu einem gewissen Grade, so daß in der verschieden großen Neigung der log c_d/t-Kurven zur Ordinate eine charakteristische Eigenschaft der verschiedenen Kationen zum Ausdruck kommen dürfte.

Interessante Zusammenhänge mit dem periodischen System der Elemente und eine weitgehende Analogie mit dem Leitvermögen der untersuchten Elektrolyte werden aus Fig. 1 ersichtlich: die Diffusionsgeschwindigkeit von CsCl ist am größten, sie sinkt von diesem ausgehend in folgender Reihenfolge:

$$CsCl > RbCl > KCl > NaCl > LiCl > BaCl_2 > SrCl_2 > CaCl_2,$$

d. h. die Geschwindigkeit der Diffusion der Chloride der in der ersten Gruppe des periodischen Systems stehenden Metalle durch die Membran sinkt mit abnehmendem Ionvolumen; an das letzte Glied der ersten Gruppe — in dieser Reihenfolge also an das Lithiumion — schließt sich die zweite Gruppe an und zwar wieder in der Reihenfolge des abnehmenden Ionvolumens. Dabei ändern sich die Unterschiede des zeitlichen Dialysenverlaufes nicht etwa gleichmäßig von einem Elektrolyten zum anderen, sondern es bilden sich deutliche Gruppierungen heraus, wie sie sich auch aus anderen physikalischen und chemischen Eigenschaften dieser Metalle und ihrer Verbindungen ergeben.

Eng aneinander angeschlossen und eine Gruppe für sich bildend zeigen sich Cäsium-, Rubidium- und Kaliumion in ihrem Dialysenverlauf, die — man denke an die Löslichkeit der entsprechenden Alaune, Hexachloroplateate, primären Tartrate, Perchlorate u. a. — auch sonst in ähnlicher Gruppierung auftreten.

Etwas entfernter von den log c_t/t-Kurven dieser 3 Ionen verläuft diejenige des Natriumions. Auch hierin kommt die Isolierung des Natriums von den übrigen Alkalimetallen zum Ausdruck.

In weitem Abstand folgt die log c_t/t-Kurve des Lithiumions und dicht nachher die des Bariumions. Hier wird das Hinüberneigen des Lithiums zu den Erdalkalien ganz besonders deutlich ersichtlich, denn nach der Lage der log c_t/t-Kurve des Lithiumchlorids steht das Lithiumion dem Barium- und Strontiumion weit näher als den typischen Alkalimetallionen. Der log c_t/t-Kurve des Bariumchlorids folgen in größer werdenden Zwischenräumen diejenigen des Strontium- und dann des Calciumchlorids.

Entsprechend ordnet sich auch der Gang der aus dem zeitlichen Verlauf der Dialysen sich ergebenden Dialysenkoeffizienten an:

$$\lambda_{CsCl} = 0{,}269;\quad \lambda_{RbCl} = 0{,}262;\quad \lambda_{KCl} = 0{,}257;\quad \lambda_{NaCl} = 0{,}220;$$
$$\lambda_{LiCl} = 0{,}162;\ \lambda_{BaCl_2} = 0{,}159;\ \lambda_{SrCl_2} = 0{,}147 \text{ und } \lambda_{CaCl_2} = 0{,}122.$$

3. Die Beziehung zwischen Dialysenkoeffizient und elektrischer Feldstärke an der Ionenoberfläche.

In dem verschieden schnellen Verlauf der Dialysen und in der Größe der Dialysenkoeffizienten als präzisierendem Ausdruck dieses Verlaufes dürften mit großer Wahrscheinlichkeit sowohl die Größe der die Ionen infolge der Polarisation der dipolaren Wassermoleküle umgebenden Wasser- als auch die der Ionenatmosphäre zum Ausdruck kommen. Es ist anzunehmen, daß beide Größen bei ver-

gleichbaren, etwa ein/ein-Salzen, wie CsCl, RbCl, KCl, NaCl und LiCl in einem bestimmten Zusammenhang mit der Zahl der Ladungseinheiten, sowie der Ionengröße stehen. Und zwar müßten sie, sofern es sich hier um Erscheinungen rein elektrostatischer Natur handelt, proportional der Zahl der Ladungseinheiten und umgekehrt proportional dem Quadrat des Ionenradius sein, d. h. sie müßten in einer verhältnismäßig einfachen Beziehung zur elektrischen Feldstärke an der Oberfläche der betreffenden Ionen stehen.

Ist nun der Dialysenkoeffizient eine Funktion der Größe der Wasser- und der Ionenatmosphäre und ist andererseits die Größe dieser beiden eine Funktion des elektrischen Feldes an der Ionenoberfläche, dann müssen auch die Dialysenkoeffizienten untereinander vergleichbarer äquimolarer Lösungen von ein/ein-Salzen in einem gesetzmäßigen Zusammenhang mit der elektrischen Feldstärke an der Ionenoberfläche stehen, also eine Funktion derselben sein.

Bei zwei/ein-Salzen ist die Größe der Wasser- und Ionenatmosphäre ebenfalls als Funktion der elektrischen Feldstärke an der Ionenoberfläche anzunehmen, aber es ist wahrscheinlich, daß die Anionenatmosphäre eines zweiwertigen Kations größer sein wird als die eines einwertigen, da jedem zweiwertigen Kation zwei einwertige Anionen zugehörig sind, es ist also zu erwarten, daß die Dialysenkoeffizienten unter sich vergleichbarer zwei/ein-Salze, deren Kation Wasser nicht komplexchemisch gebunden enthält, zwar ebenfalls in einem einfachen Zusammenhange mit der Feldstärke an der Ionenoberfläche stehen, daß sich aber die größere Anionenatmosphäre auf irgendeine Art beim Vergleich der Dialysenkoeffizienten beider Salztypen bemerkbar machen wird.

Die elektrische Feldstärke E an der Ionenoberfläche ergibt sich aus $E = \frac{z \cdot e}{r^2}$. Die Wertigkeit z des Ions und das elektrische Elementarquantum e sind in ihrer absoluten Größe bekannt, nicht dagegen der Ionenradius r. Die Größe der Ionenradien ist aus verschiedenen physikalischen Daten absolut zwar nur angenähert, dem Gange nach aber recht genau berechnet worden.

Die Feldstärke an der Ionenoberfläche wurde aus $z = 1$ oder 2, $e = 4{,}774 \cdot 10^{-10}$, sowie aus den dem Artikel von H. G. Grimm[1]) im „Handbuch der Physik“ entnommenen und — da hier der Radius des Lithiumions nicht mit angegeben ist — zum Vergleich auch aus den nach dem Würfelmodell gefundenen Ionenradius berechnet.

[1]) H. G. Grimm, Handbuch der Physik **22** (1926), 508.

Tabelle 1.

	Cs^+	Rb^+	K^+	Na^+	Li^+	Ba^{++}	Sr^{++}	Ca^{++}	
r	1,06	0,91	0,79	0,52	—	1,06	0,87	$0{,}72 \cdot 10^{-8}$ cm	(nach GRIMM)
$\frac{z \cdot e}{r^2}$	4,25	5,76	7,65	17,66	—	8,50	12,61	$18{,}42 \cdot 10^{8}$	el. stat. c. g. s.
r	0,99	0,86	0,75	0,50	0,37			$\cdot 10^{-8}$ cm	nach dem Würfelmodell
$\frac{z \cdot e}{r^2}$	4,87	6,45	8,49	19,1	34,9			$\cdot 10^{8}$	el. stat. c. g. s.

Trägt man die Werte für die elektrische Feldstärke an der Oberfläche der Kationen auf der Abszisse, diejenigen für die experi-

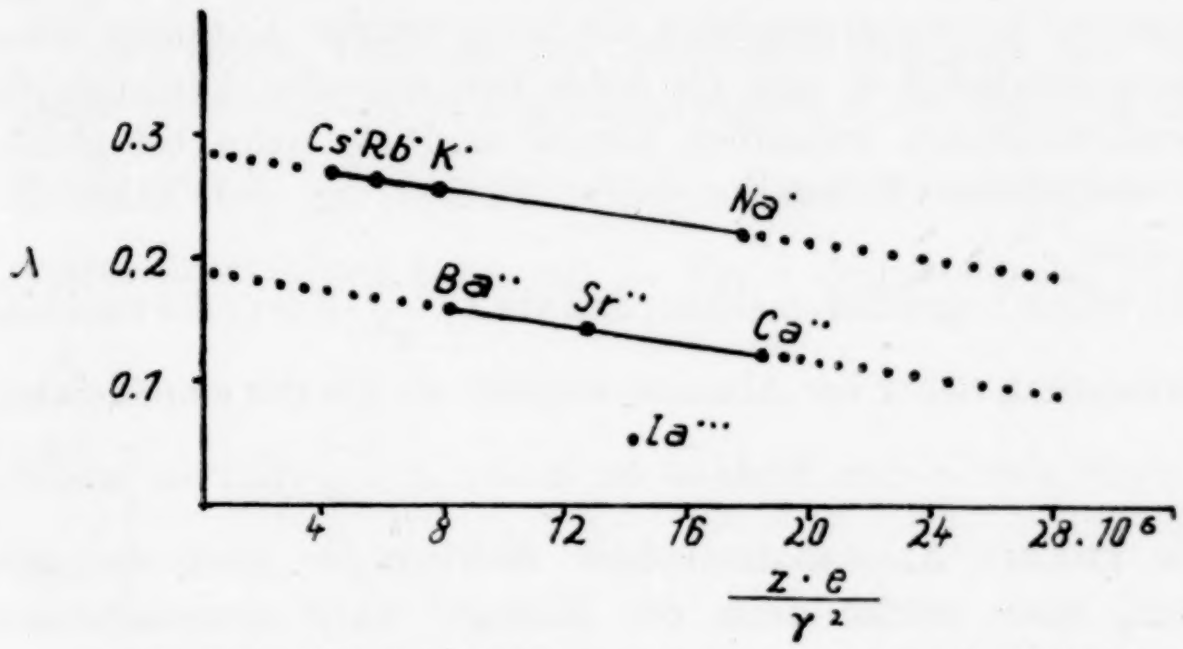


Fig. 2. Zusammenhang von λ und $z \cdot e/r^2$ (r nach GRIMM).

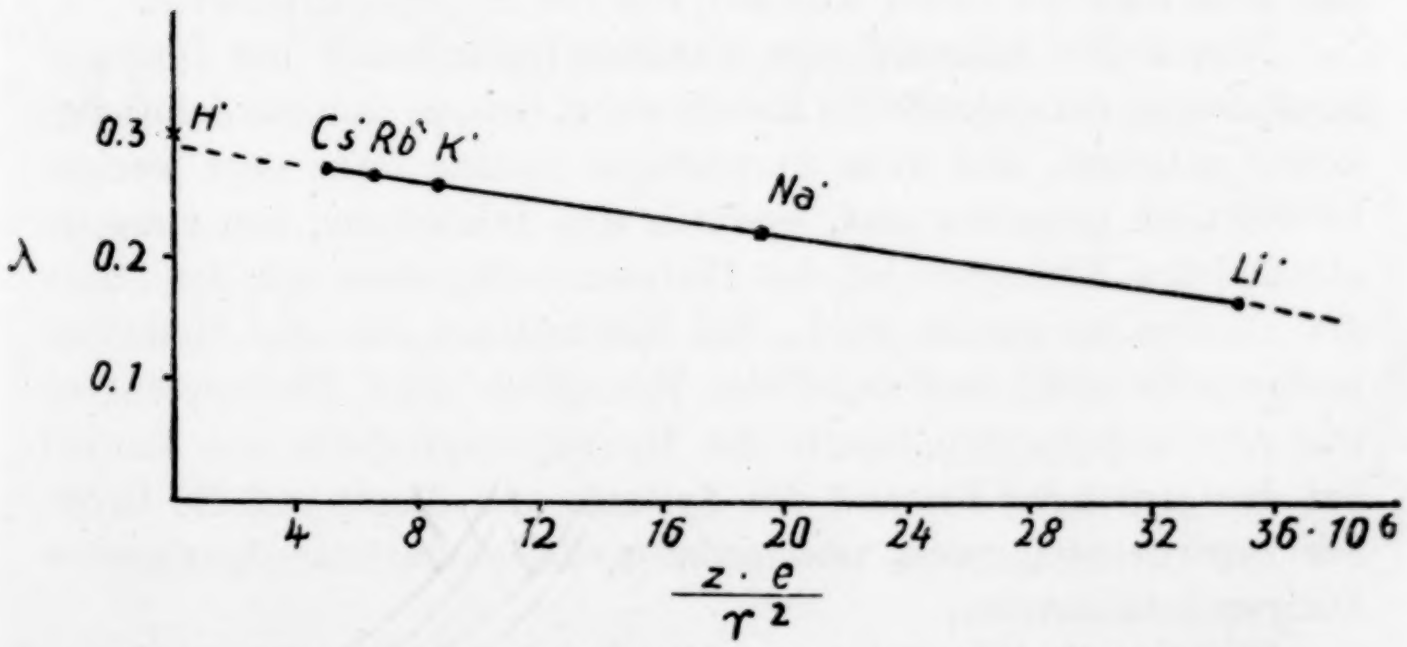


Fig. 3. Zusammenhang von λ und $z \cdot e/r^2$ (r nach dem Würfelmodell).

mentell gefundenen Dialysenkoeffizienten der Chloride der entsprechenden Kationen auf der Ordinate eines Koordinatensystems auf, so erhält man die in den Figg. 2 und 3 gezeichneten Kurven.

Aus den beiden Figuren geht hervor, daß, sofern nur ein/ein- oder nur zwei/ein-Salze mit gleichem Anion miteinander verglichen werden, die Größe der Dialysenkoeffizienten eine lineare Funktion der Größe des elektrischen Feldes an der Kationenoberfläche zu sein scheint.

Die Werte für zwei/ein-Salze passen nicht auf die $\lambda \Big/ \frac{z \cdot e}{r^2}$-Kurve der ein/ein-Salze. Unter der Voraussetzung, daß die Ionenradien der Metalle der 1. und 2. Gruppe des periodischen Systems auf Grund der Methoden, mit denen sie bestimmt wurden, überhaupt vergleichbar sind, würde dies vielleicht dadurch zu erklären sein, daß infolge der größeren Anionenatmosphäre der zweiwertigen Kationen deren Dialysiergeschwindigkeit und als deren präzisierender Ausdruck die Dialysenkoeffizienten wesentlich kleiner sind als wenn bei gleichgroßer elektrischer Feldstärke jedem Kation nur ein Anion zugeteilt wäre.

Dies würde begreiflich machen, daß die $\lambda \Big/ \frac{z \cdot e}{r^2}$-Kurve der zwei/ein-Salze wesentlich näher der Abszisse verläuft als die der ein/ein-Salze.

Kommt aber in dem Abstand der beiden $\lambda \Big/ \frac{z \cdot e}{r^2}$-Kurven tatsächlich die größere Anionenatmosphäre zweiwertiger Kationen zum Ausdruck, dann müßte auch der Abstand einer entsprechenden Kurve von drei/ein-Salzen von der Geraden der zwei/ein-Salze ähnlich groß sein wie deren Abstand von der ein/ein-Salzgeraden.

Nun stellen sich aber der exakten Bestimmung der Dialysenkoeffizienten der Chloride der Metalle der 3. Gruppe dadurch Schwierigkeiten entgegen, daß diese in wäßriger Lösung mehr oder weniger hydrolytisch gespalten sind, wodurch eine Inkonstanz, und zwar ein allmähliches Kleinerwerden des Dialysenkoeffizienten mit der Dauer der Dialyse verursacht wird. Bei Elektrolyten, die der Hydrolyse unterworfen sind, sind außer der Ionengröße auch Hydrolysengrad und Alterungsgeschwindigkeit der Hydrolysenprodukte von Einfluß auf den jeweiligen Zustand des Systems und damit auf die Größe des experimentell nach verschiedenen Zeitabschnitten bestimmten Dialysenkoeffizienten.

Von den drei/ein-Salzen erleidet Lanthanchlorid am wenigsten Hydrolyse, so daß dessen Dialysenkoeffizient für einen einigermaßen brauchbaren Vergleich herangezogen werden kann, sofern dieser Dialysenkoeffizient nach möglichst kurzer Dialysendauer bestimmt worden ist.

Für eine $^1/_{10}$-molare Lanthanchloridlösung wurde $\lambda = 0{,}055$ gefunden. Unter Bezugnahme auf $r = 1{,}00 \cdot 10^{-8}$ cm (Grimm) ergibt sich für das elektrische Feld an der Oberfläche des Lanthanions $14{,}32 \cdot 10^6$ el. stat. c. g. s.

Trägt man nun die dem Lanthanion zukommenden Werte in das Koordinatensystem der Fig. 2 ein, so findet man, daß in der Tat der Abstand dieses Punktes von der zwei/ein-Salzkurve ganz ähnlich ist dem Abstand dieser Kurve von der der ein/ein-Salze.

4. Vergleich von Dialysenkoeffizient und elektrischem Leitvermögen.

Bei einem Vergleich der Dialysenkoeffizienten mit der elektrischen Leitfähigkeit der Alkalichloridlösungen, der sich etwa durch Eintragen einer $\lambda \Big/ \frac{z \cdot e}{r^2}$- und einer $\Lambda \Big/ \frac{z \cdot e}{r^2}$-Kurve in dasselbe Koordinatensystem durchführen ließe, wie in Fig. 4 dargestellt ist, fällt sofort

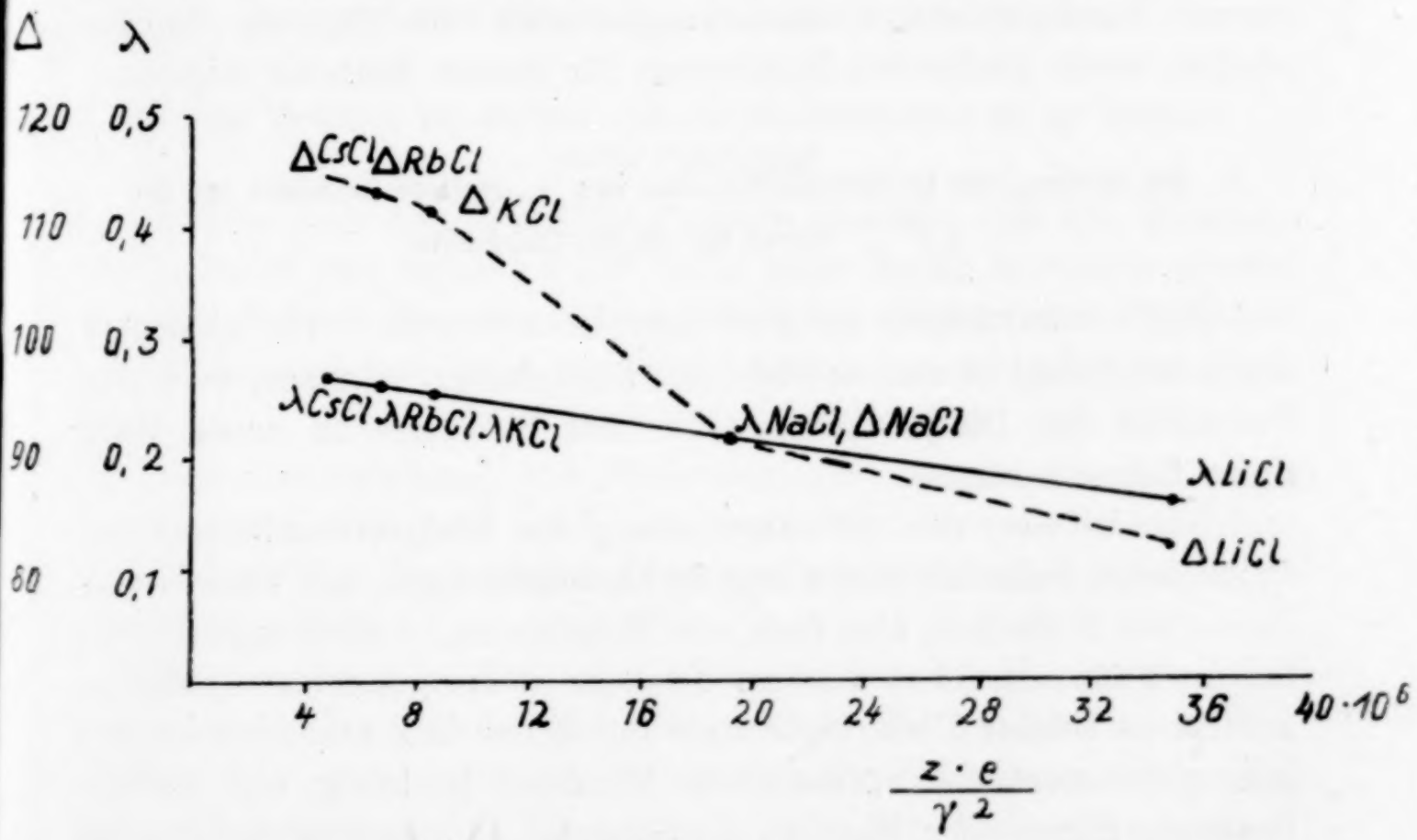


Fig. 4. $\lambda \Big/ \frac{z \cdot e}{r^2}$- und $\Lambda \Big/ \frac{z \cdot e}{r^2}$-Kurven der Alkalichloride.

die typische Geradlinigkeit der ersteren und der Knick beim Natriumchlorid der letzteren Kurve auf. λ und Λ[1]) sind also einander nicht

[1]) $\Lambda_{CsCl} = 115{,}0$; $\Lambda_{RbCl} = 113{,}9$; $\Lambda_{KCl} = 112{,}03$; $\Lambda_{NaCl} = 92{,}02$ und $\Lambda_{LiCl} = 82{,}42$ von n/10-Lösungen bei 18° C.

einfach proportional, was auch nicht erwartet werden konnte, da es sich ja bei der Diffusion durch Membranen um einen ganz andersartigen Vorgang handelt als bei der durch Anlegung eines äußeren elektrischen Feldes ausgeführten Leitung des elektrischen Stromes, bzw. der Messung dieses Leitvermögens.

Immerhin könnte daran gedacht werden, daß der andersartige Verlauf der beiden Kurven event. durch eine spezifische Wirkung oder Eigenschaft, etwa durch verschieden große Quellung der Membran — die übrigens im Falle von Pergament an und für sich recht klein ist — unter dem Einfluß der verschiedenartigen Ionen bedingt sei, denn es ist nicht ohne weiteres von der Hand zu weisen, daß etwa eine an sich geringe Geschwindigkeit der Diffusion eines Elektrolyten durch eine Membran dadurch größer erscheinen könnte, daß die Membran unter der Wirkung dieses Elektrolyten etwas durchlässiger wird als unter der Wirkung eines anderen.

Ob dies tatsächlich der Fall ist, werden mit W. Brintzinger zurzeit durchgeführte Untersuchungen über die Eignung anorganischer, nicht quellender Membranen für unsere Methode zeigen.

5. Die Stellung des Dialysenkoeffizienten von $^1/_{10}$-molarer Salzsäure auf der $\lambda / \frac{z \cdot e}{\gamma^2}$-Kurve der ein/ein-Elektrolyte.

Das Leitvermögen der Salzsäure ist bekanntlich ein vielfaches des ihrer Salze; es war deshalb von besonderem Interesse, auch das Verhältnis des Dialysenkoeffizienten der Salzsäure zu denen ihrer Salze kennenzulernen.

Nun ist aber bei der Auswertung des Dialysenergebnisses der $^1/_{10}$-molaren Salzsäure besonders zu berücksichtigen, daß Säuren und Basen von Kolloiden, also auch von Membranen, in nicht unbeträchtlichem Maße adsorbiert werden. Deshalb ist der gefundene Dialysenkoeffizient solcher Elektrolyte stets durch den in λ auszudrückenden Adsorptionswert der verwendeten Membran in bezug auf die betreffende Säure oder Base zu korrigieren. In unserem Falle ergab sich ein Adsorptionswert von $\lambda = 0{,}020$ (der Adsorptionswert von Neutralsalzen ist so gering, daß er, wie mehrere Bestimmungen ergaben, vernachlässigt werden kann). Dieser Wert ist von dem für $^1/_{10}$-molare Salzsäure gefundenen Dialysenkoeffizienten $\lambda = 0{,}320$ in Abzug zu bringen, so daß sich $\lambda = 0{,}300$ als wahrer Dialysenkoeffizient ergeben würde. Dieser Wert liegt ein klein wenig über dem Schnittpunkte der Ordinate mit der die Beziehung des Dialysen-

koeffizienten zur Größe des elektrischen Feldes an der Kationenoberfläche zeigenden Geraden, die in Fig. 3 wiedergegeben ist. Hieraus könnte der Schluß gezogen werden, daß das Wasserstoffion durch Komplexbildung mit Wassermolekülen seinen Radius so vergrößert hat, daß das elektrische Feld an der Oberfläche dieses Komplexions annähernd gleich Null wird.

Interessant ist, daß zwischen dem Dialysenkoeffizienten der Salzsäure und dem ihrer Salze nur ein recht geringer Unterschied besteht, während das Leitvermögen der Salzsäure ein Mehrfaches von dem ihrer Salze ist; der Dialysenkoeffizient der Salzsäure ist nur um 16,7% größer als der von KCl, bzw. um 11,5% größer als der von CsCl, das Leitvermögen von n/10-Salzsäure ist dagegen um 207,8% bzw. um 205,2% größer als das von n/10-KCl bzw. n/10-CsCl.

Auch hieraus geht hervor, daß die Leitung des elektrischen Stromes durch Elektrolytlösungen und die Diffusion der Elektrolyte durch Membranen Vorgänge sind, deren Ergebnisse nicht ohne weiteres zueinander in Beziehung gesetzt werden können.

6. Das Verhalten von drei/ein und vier/ein-Elektrolyten bei der Diffusion durch Membranen.

Schon oben ist darauf hingewiesen worden, daß die Dialysenkoeffizienten der drei/ein-Salze nicht mehr exakt bestimmt werden können, infolge der in wäßriger Lösung eintretenden Hydrolyse solcher Salze. Dies trifft natürlich in noch stärkerem Maße für vier/ein-Salze zu.

Zur Untersuchung von Chloriden der Metalle der 3. Gruppe standen nur $AlCl_3$ und $LaCl_3$ zur Verfügung. Der zeitliche Verlauf der Dialyse der $^1/_{10}$-molaren Lösungen dieser Verbindungen ist in Fig. 5 dargestellt.

Im Gegensatz zu den log c_t/t-Kurven der ein/ein- und zwei/ein-Salze, die völlig gerade verlaufen, weisen die log c_t/t-Kurven der drei/ein-Salze eine mehr oder weniger starke Krümmung nach oben auf; die Diffusion von Hydrolyse erleidenden Elektrolyten durch eine Membran stellt also nicht mehr eine einfache e-Funktion dar.

Dies wird verständlich, wenn man überlegt, daß in derartigen Systemen nicht nur Kationen und Anionen vorhanden sind und diffundieren, sondern auch die durch die Hydrolyse entstandenen Reaktionsprodukte, basische Salze und Hydroxyde, welche möglicherweise im Moment ihrer Entstehung noch molekulardispers und diffusionsfähig sind — aber nicht die gleiche Diffusionsgeschwindig-

keit besitzen — im Laufe der Zeit aber, der Tendenz der Oberflächenverkleinerung folgend, sich zu größeren, die Membran nicht mehr durchwandernden Molekülkomplexen zusammenlagern und über alle Phasen des kolloiddispersen Zustandes hinweg sich letzten Endes in grobdisperse, flockig ausfallende Niederschläge umwandeln.

Die Lösung eines der Hydrolyse unterworfenen Elektrolyten stellt also ein System aus mehreren, mit verschieden großer Geschwindigkeit diffundierenden Komponenten dar, die überdies noch

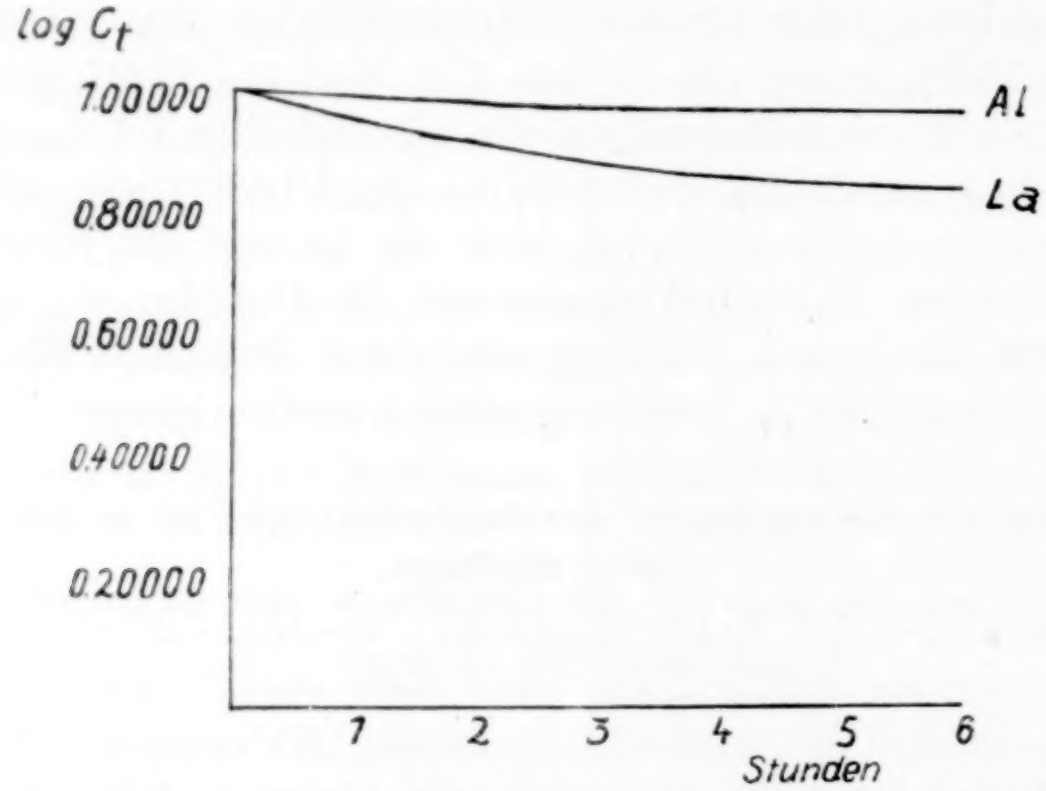


Fig. 5. Zeitlicher Verlauf der Dialyse von 0,1-m. $AlCl_3$ und $LaCl_3$.

einer zeitlichen Veränderung unterliegen. Da sich der Grad der Hydrolyse mit steigender Verdünnung, die ja während der Dialyse eintritt, ändert, wird die Kompliziertheit eines solchen Systems recht groß, wodurch die nicht mehr streng nach dem Abklingungsgesetz verlaufende Dialyse und die hieraus folgende Inkonstanz des Dialysenkoeffizienten erklärlich wird.

So sinkt der Dialysenkoeffizient von $LaCl_3$ von 0,055 nach der ersten auf 0,049 nach der 6. Stunde, von $AlCl_3$ von 0,017 auf 0,006; nach der 6. Stunde begann $Al(OH)_3$ auszuflocken.

Aus der 4. Gruppe des periodischen Systems wurden die Chloride von Thorium, Zirkonium, Titan und Silicium zur Untersuchung ausgewählt.

Die Thoriumchlorid- und Zirkonchloridlösungen wurden durch Lösen der Chloride in eisgekühltem Wasser dargestellt, während die

Gewinnung der wäßrigen Lösungen von Titanchlorid und Siliciumchlorid auf folgende Weise durchgeführt wurde.

Ein durch calciniertes Calciumchlorid und konzentrierte Schwefelsäure getrockneter Luftstrom wurde durch Hindurchleiten durch das bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Chlorid mit dem Dampf desselben beladen und dann in eisgekühltes Wasser eingeleitet, in welchem sich das gasförmig mitgenommene und in dem Luftstrom nur sehr verdünnt enthaltene Chlorid auflöste. Dadurch wurde ein-

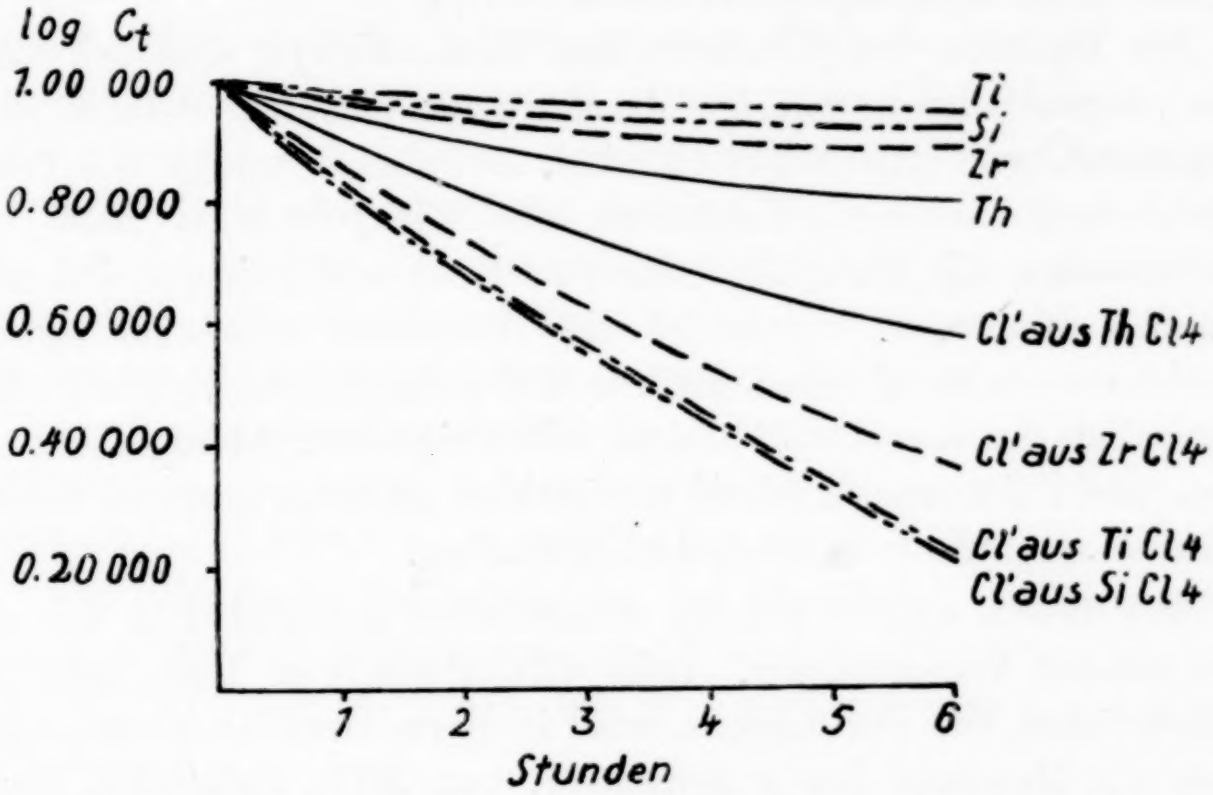


Fig. 6. Dialysenverlauf von 0,1-m $ThCl_4$, $ZrCl_4$, $TiCl_4$ und $SiCl_4$.

mal die beim direkten Auflösen der flüssigen Chloride in Wasser eintretende starke Erwärmung vermieden, andererseits wurde die durch örtliche Konzentrationserhöhung mögliche Bildung grobdisperser Oxydhydrate verhindert und somit die Gewinnung eines möglichst gleichmäßigen Systems gewährleistet.

Der Dialysenverlauf wurde durch Bestimmung von Kation und Anion beobachtet; die Resultate sind in Fig. 6 wiedergegeben.

Die Werte für $ThCl_4$ sind ausgezogen, diejenigen für $ZrCl_4$ gestrichelt, die für $TiCl_4$ strichpunktiert und die für $SiCl_4$ strich-zweipunktiert gezeichnet.

Aus Fig. 6 ist ersichtlich, daß Kation und Anion von hydrolytisch gespaltenen Elektrolyten nicht in äquivalenten Mengen durch die Membran diffundieren, wie es bei durch Hydrolyse nicht gespaltenen Elektrolyten der Fall ist.

Bei den in wäßriger Lösung keine Hydrolyse erleidenden ein/ein-

und zwei/ein-Salzen wird der Verlauf der Dialyse von Kation und Anion durch ein und dieselbe geradlinig verlaufende log c_{il}/t-Kurve angegeben. Zwei Kurven treten auf bei hydrolytisch gespaltenen Salzen, und zwar ist der Winkel, den diese beiden Kurven miteinander bilden, um so größer, je größer der Grad der Hydrolyse des betreffenden Salzes ist. In unserem Falle wächst der Winkel der beiden Kurven in der Reihenfolge $ThCl_4$, $ZrCl_4$, $SiCl_4$ und $TiCl_4$, d. h. er nimmt im ganzen betrachtet zu mit dem Kleinerwerden des Atomvolumens der variierenden Komponente dieser Reihe.

Die Hydrate von Thorium- und Zirkondioxyd sind schwache Basen, deren Salze in wäßriger Lösung zwar nicht quantitativ, aber weitgehend hydrolytisch zersetzt sind, Zirkonsalze infolge des etwas schwächeren basischen Charakters des Dioxydhydrats mehr als Thoriumsalze. Die Dioxydhydrate von Titan und Silicium sind sehr schwache Säuren, und zwar ist die Titansäure schwächer als die Kieselsäure — in gleichen Reihen des periodischen Systems fällt bekanntlich der negative Charakter mit steigendem Atomgewicht —, Titan- und Siliciumtetrachlorid werden deshalb beim Lösen in Wasser praktisch quantitativ hydrolytisch gespalten.

Aus diesem erklärt sich im wesentlichen das Verhalten der vier untersuchten Verbindungen. Beim Dialysieren von $ThCl_4$ geht ein beträchtlicher Teil des Kations, wohl in Form eines Aquokomplexes, durch die Membran ins Außenwasser, von $ZrCl_4$ diffundiert etwas weniger durch die Membran. In beiden Fällen bleibt aber der größte Teil des Kations als kolloides Dioxydhydrat im Dialysator klar gelöst zurück. Hierauf baute W. Biltz[1]) seine Methode zur Darstellung kolloider Lösungen von Thorium- und Zirkonhydroxyd auf. Bei der Dialyse von $TiCl_4$ und $SiCl_4$ wandert nur noch wenig von dem betreffenden Dioxydhydrat durch die Membran, der weitaus größte Teil bleibt kolloid im Dialysator zurück.

Da $TiCl_4$ und $SiCl_4$ beim Lösen in Wasser quantitativ hydrolytisch gespalten werden, hätte erwartet werden können, daß die Dioxydhydrate des Titans und Siliciums nur in kolloiddispersem Zustande, in dem sie nicht durch die Membran zu diffundieren imstande sind, vorhanden sein würden. Aus der Tatsache, daß ein bestimmter Teil der Kieselsäure und der Titansäure noch durch die Membran zu diffundieren vermag, ergibt sich aber, daß diese Säuren nicht sofort in kolloider, sondern unter den gegebenen Bedingungen

[1]) W. Biltz, Ber. **35** (1902), 4431.

zum Teil auch in molekularer Dispersion entstehen und zwar die stärker saure Kieselsäure mehr als die wesentlich schwächere Titansäure. In den Kurven der Fig. 6 kommt also nicht nur der Hydrolysengrad, sondern auch die Alterungsgeschwindigkeit der Hydrolysenprodukte zum Ausdruck.

Über die Existenz diffusionsfähiger Kieselsäure haben schon Th. Graham[1]), E. Jordis und E. H. Kanter[2]), sowie R. Zsigmondy und R. Heyer[3]) berichtet. Als molekulardispers erkannten diese Kieselsäure und beschrieben deren Eigenschaften F. Mylius und E. Groschuff[4]), R. Willstätter, H. Kraut und K. Lobinger[5]) und H. Brintzinger.[6]) Und vor kurzem gelang es uns[7]), wohldefinierte, einheitliche, molekulardispers gelöste Kieselsäuren mit Hilfe der Dialysenmethode festzustellen.

Auf die Existenz diffusionsfähiger Titansäure ist unseres Wissens noch nicht hingewiesen worden. Vermutlich handelt es sich auch bei ihr um ähnliche Verhältnisse wie bei der Kieselsäure.

Als Dialysenkoeffizienten für Thorium, Zirkon, Titan und Silicium wurden aus den nach 1 Stunde erhaltenen Konzentrationen errechnet: $\lambda_{Th} = 0{,}080$, $\lambda_{Zr} = 0{,}052$, $\lambda_{Ti} = 0{,}036$ und $\lambda_{Si} = 0{,}046$.

Die elektrische Feldstärke an der Oberfläche der betreffenden Kationen (sofern von Kationen geredet werden könnte) berechnet sich für $Th^{\cdots\cdot}$ $17{,}0 \cdot 10^6$, $Zr^{\cdots\cdot}$ $30{,}6 \cdot 10^6$, $Ti^{\cdots\cdot}$ $46{,}6 \cdot 10^6$ und $Si^{\cdots\cdot}$ $146{,}3 \cdot 10^6$ el. stat. c. g. s.

Trotz dieses großen Unterschiedes der elektrischen Feldstärken sind die Unterschiede zwischen den Dialysenkoeffizienten verhältnismäßig gering. Dies weist darauf hin, daß bei diesen der Hydrolyse so stark unterworfenen Elektrolyten die einfache Beziehung zwischen Dialysenkoeffizient und elektrischer Feldstärke, wie sie für ein/ein- und zwei/ein-Salze sich als gültig herausgestellt hat, nicht mehr besteht.

7. Die Dialysenkoeffizienten von Elektrolyten mit gleichem Kation und variierenden Anionen.

Bei der Berechnung des elektrischen Feldes an der Kationenoberfläche wurde der Einfachheit halber angenommen, daß sich die

[1]) Th. Graham, Lieb. Ann. **121** (1862), 1.

[2]) E. Jordis u. E. H. Kanter, Z. anorg. Chem. **35** (1903), 16.

[3]) R. Zsigmondy u. R. Heyer, Z. anorg. Chem. **68** (1910), 169.

[4]) F. Mylius u. E. Groschuff, Ber. **39** (1906), 116.

[5]) R. Willstätter, H. Kraut u. K. Lobinger, Ber. **58** (1925), 2462; **61** (1928), 2280.

[6]) H. Brintzinger, Z. anorg. u. allg. Chem. **159** (1927), 256.

[7]) H. Brintzinger u. B. Troemer, Z. anorg. u. allg. Chem. **181** (1929), 237.

elektrostatische Ladung im Zentrum einer gedachten, durch die Elektronenschalen gebildeten Kugel befinde, und mit einer Stärke, die umgekehrt proportional ist dem Quadrat des Abstandes dieses Mittelpunktes von der äußersten Elektronenschale (also des Ionenradius), auf die das Ion umgebenden Wassermoleküle wirke, diese also je nach ihrer Entfernung vom Ionenmittelpunkt durch Polarisation mehr oder weniger fest an das Ion binde.

Nun befindet sich aber bei den Anionen der Sitz der negativen Ladung, mit der sie auf die positiven Pole der benachbarten Wassermoleküle richtend einwirken, nicht im Kern, also im Zentrum, sondern in der äußersten Elektronenschale. Trotzdem ist auch in diesem Falle — nach dem bekannten physikalischen Grundgesetz — die elektrische Feldstärke so zu berechnen, als befände sich die Ladung im Mittelpunkte des Anions. So ergab sich für die elektrische Feldstärke an der Oberfläche von Chlorion ($r = 0{,}903 \cdot 10^{-8}$ cm): $\frac{z \cdot e}{r^2} = 5{,}29 \cdot 10^6$, von Bromion ($r = 1{,}04 \cdot 10^{-8}$ cm): $\frac{z \cdot e}{r^2} = 4{,}60 \cdot 10^6$ und von Jodion ($r = 1{,}25 \cdot 10^{-8}$ cm): $\frac{z \cdot e}{r^2} = 3{,}82 \cdot 10^6$ el. stat. c. g. s.

Als Dialysenkoeffizienten der $^1/_{10}$-molaren Lösungen wurden gefunden für KCl 0,257, für KBr 0,264 und für KJ 0,270 (Mittelwerte aus den nach verschiedenen Stunden erhaltenen und unter sich gut übereinstimmenden Dialysenkoeffizienten).

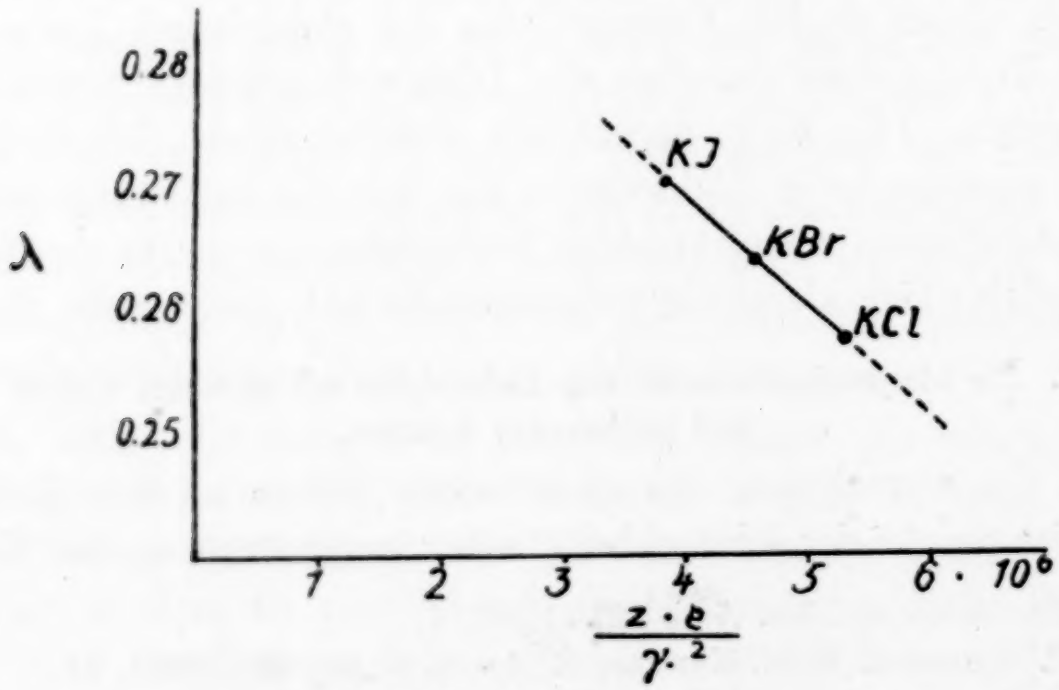


Fig. 7. $\lambda / \frac{z \cdot e}{r^2}$-Kurve von KCl, KBr und KJ.

Die in Fig. 7 gezeichnete $\lambda / \frac{z \cdot e}{r^2}$-Kurve von KCl, KBr und KJ zeigt, daß auch bei der Dialyse von Elektrolyten mit gleichem Kation

und variierenden Anionen lineare Verhältnisse zwischen Dialysenkoeffizienten und den elektrischen Feldstärken an der Oberfläche der Anionen bestehen.

8. Die Änderung des Dialysenkoeffizienten eines Elektrolyten bei konstanter Konzentration desselben, und steigender Konzentration eines Fremdelektrolyten mit einem gemeinsamen Ion.

Es ist bekannt, daß die Reaktionsfähigkeit einer Reihe von Stoffen durch Zusätze von Elektrolyten oder anderen Stoffen beeinflußt wird, ohne daß man hierbei von Katalyse im eigentlichen Sinne reden könnte. So hat — um nur einige Beispiele willkürlich herauszugreifen — K. Jablczynski[1]) festgestellt, daß die Reaktion $2\,Cr^{\cdot\cdot} + 2\,H^{\cdot} \longrightarrow 2\,Cr^{\cdot\cdot\cdot} + H_2$ durch die Gegenwart von HCl, KCl und $CaCl_2$ stark beschleunigt wird, eine Feststellung, die später durch H. Brintzinger und F. Rodis[2]) für die zu der potentiometrischen Trennung von Antimon und Zinn mit Hilfe von $CrCl_2$ unbedingt erforderliche Erhöhung der an und für sich geringen Reaktionsgeschwindigkeit des Vorganges

$$Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + 2\,Cr^{\cdot\cdot} \longrightarrow Sn^{\cdot\cdot} + 2\,Cr^{\cdot\cdot\cdot}$$

ihre praktische Anwendung fand, und G. Grube und G. Schmid[3]) haben gezeigt, daß die durch Wasserstoffion katalytisch beschleunigte Umlagerung von Cyanamid in Harnstoff einer starken Beeinflussung durch Neutralsalze unterworfen ist und zwar derart, daß die Reaktion in Gegenwart von Salzen schneller verläuft als in salzfreien Lösungen.

Ist nun nach unseren elektrostatischen Anschauungen die Erhöhung der Reaktionsfähigkeit bzw. der Reaktionsgeschwindigkeit der genannten Ionen auf eine Verkleinerung der Wasseratmosphäre um diese Ionen unter dem Einfluß der zugesetzten Elektrolyte zurückzuführen, dann würde auch eine Erhöhung der Diffusionsgeschwindigkeit eines Elektrolyten bei Gegenwart eines Fremdelektrolyten zu erwarten sein, und zwar müßte dann die Diffusionsgeschwindigkeit mit zunehmendem Gehalt des Fremdelektrolyten steigen. Die Diffusionsgeschwindigkeit eines Elektrolyten müßte ferner mit zunehmender Stärke der elektrostatischen Felder an der Oberfläche

---

[1]) K. Jablczynski, Z. phys. Chem. **64** (1908), 748.

[2]) H. Brintzinger u. F. Rodis, Z. anorg. u. allg. Chem. **166** (1927), 53; vgl. auch H. Brintzinger u. F. Oschatz, Z. anorg. u. allg. Chem. **165** (1927), 221 sowie H. Brintzinger u. W. Schieferdecker, Z. analyt. Chem. **76** (1929), 277; **78** (1929), 110.

[3]) G. Grube u. G. Schmid, Z. physik. Chem. **119** (1926), 19.

der Ionen der in äquivalenten Mengen jeweils zugegebenen Elektrolyte, also in der Reihenfolge CsCl, RbCl, KCl, NaCl, LiCl größer werden, denn je größer das elektrische Feld an der Oberfläche eines Ions ist um so mehr kann es polarisierend auf die es umgebenden Wassermoleküle wirken, um so mehr wird dann also auch ein Teil der zur elektrostatischen Einflußsphäre der Ionen des beobachteten Elektrolyten gehörigen Wassermoleküle bei Zugabe eines Fremdelektrolyten in die Sphäre dessen Ionen übergehen.

Eine Zunahme der Diffusionsgeschwindigkeit eines Elektrolyten durch Zugabe eines anderen Elektrolyten und insbesondere eine mit der jeweiligen Zugabe einer äquivalenten Menge von CsCl, RbCl, KCl, NaCl oder LiCl in dieser Reihenfolge wachsende Zunahme der Diffusionsgeschwindigkeit würde ein beredter Ausdruck für die Konkurrenz der Ionen untereinander um die sie umgebenden Wassermoleküle sein.

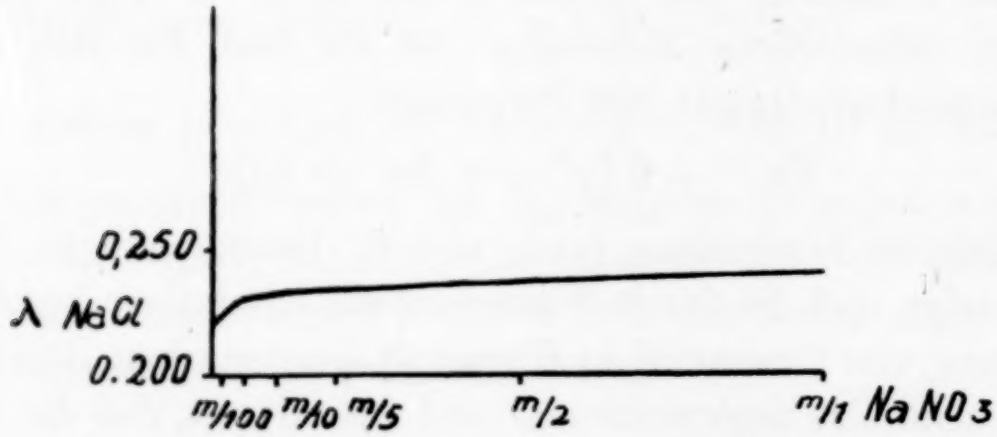


Fig. 8. Zunahme des Dialysenkoeffizienten von n/10-NaCl mit zunehmendem Gehalt der Lösung an $NaNO_3$.

Zu einer n/10-Natriumchloridlösung wurden steigende Mengen von Natriumnitrat gegeben, und zwar so, daß die Lösungen in bezug auf Natriumchlorid stets $^1/_{10}$-normal blieben. Von diesen verschiedenen Lösungen wurde nun unter völlig gleichen Versuchsbedingungen der Dialysenkoeffizient in bezug auf Natriumchlorid und zwar stets durch Bestimmung von c_t nach 1 Stunde Dialysendauer berechnet. Die Ergebnisse sind in Fig. 8 zusammengestellt.

Es ergab sich also, daß der Dialysenkoeffizient der n/10-Natriumchloridlösung durchaus nicht unabhängig ist von der Gegenwart anderer Elektrolyte, sondern mit zunehmender Natriumnitratkonzentration der Lösung größer wird.

Ferner wurden Lösungen hergestellt, die in bezug auf Salzsäure $^1/_{100}$-normal waren, in bezug auf Kaliumchlorid bzw. Natriumchlorid, bzw. Litihumchlorid dagegen $^1/_{100}$-, $^1/_{10}$- sowie $^1/_1$-normal. Die Be-

stimmung der Dialysenkoeffizienten aller dieser Lösungen in bezug auf Salzsäure zeigte eine bedeutende Erhöhung des Dialysenkoeffizienten der Salzsäure mit wachsendem Gehalt der Lösung an Fremdelektrolyt.

Da bei der Dialyse außer der Salzsäure stets auch der Fremdelektrolyt durch die Membran diffundierte, sich dessen Konzentration in der Innenlösung während der Dialyse stets verringerte, trat eine kleine Inkonstanz in der Größe der nach verschiedenen

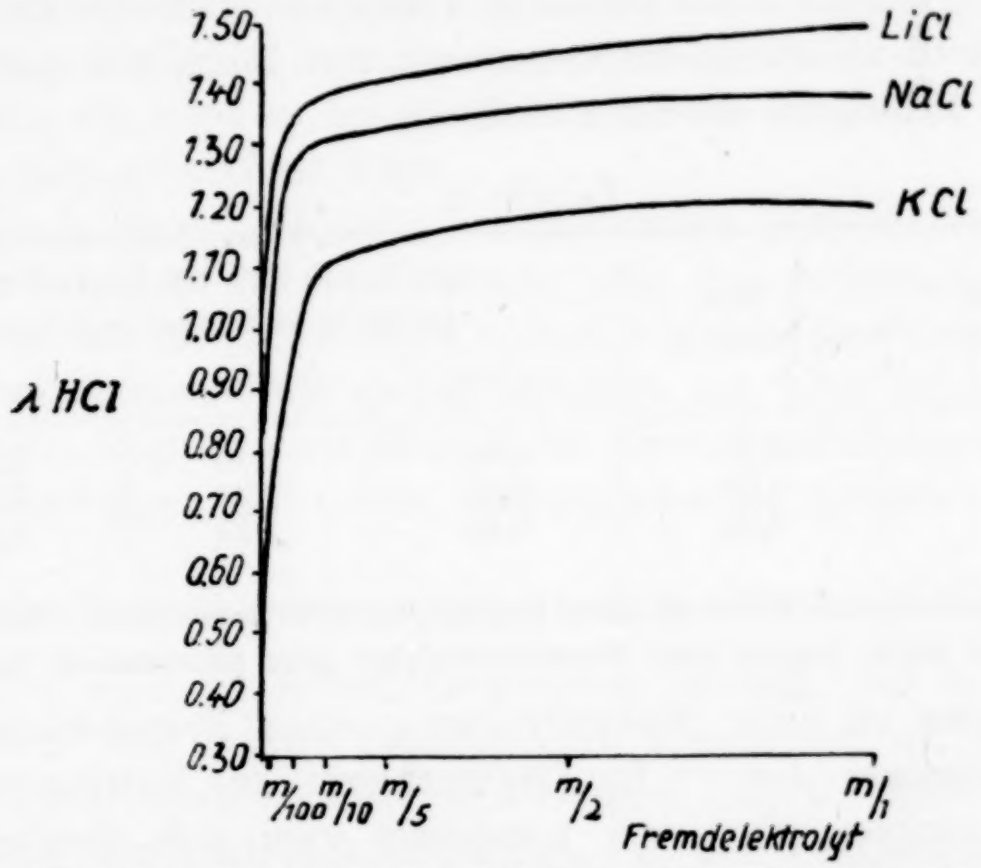


Fig. 9. Zunahme des Dialysenkoeffizienten von n/100-HCl mit zunehmendem Gehalt der Lösung an KCl, NaCl und LiCl.

Zeiten bestimmten Dialysenkoeffizienten ein, und zwar so, daß der nach 2stündiger Dialysendauer gefundene Dialysenkoeffizient etwas kleiner gefunden wurde als der, der sich nach 1stündiger Dialysendauer ergeben hatte. Um diese Unstimmigkeiten auszuschalten, wurde als Außenflüssigkeit stets eine Lösung desjenigen Fremdelektrolyten angewandt, dessen Einfluß auf die Diffusion der Salzsäure untersucht werden sollte, und zwar in genau der gleichen Konzentration wie er in der Innenflüssigkeit vorhanden war, so daß, da in bezug auf den Fremdelektrolyten zwischen Innen- und Außenflüssigkeit keinerlei Konzentrationsgefälle vorhanden war, eine Diffusion des Fremdelektrolyten durch die Membran nicht eintreten konnte. Auf diese Weise gelang es, konstante Dialysenkoeffizienten auch bei längerer Dialysendauer zu erzielen. Die erhaltenen Resultate sind aus den in Fig. 9 wiedergegebenen Kurven ersichtlich.

Vergleicht man die so erhaltenen und in Tabelle 2 angeführten Dialysenkoeffizienten der jeweils mit äquivalenten Mengen der verschiedenen Alkalichloride versetzten n/100-Salzsäurelösungen, die gegen eine Lösung des gleichen Fremdelektrolyten mit gleichem Gehalt dialysiert wurden, so fällt auf, daß der Dialysenkoeffizient der Salzsäure stets am größten ist, wenn sie LiCl enthält, etwas kleiner ist, wenn sie NaCl-haltig ist und bei Anwesenheit von KCl am kleinsten ist, daß also durch die Gegenwart von Ionen mit größerer elektrischer Feldstärke die Diffusion durch die Membran mehr beschleunigt wird als durch die Gegenwart von Ionen mit geringerer elektrischer Feldstärke an der Oberfläche.

Tabelle 2.

Zugesetzter Elektrolyt	λ von n/100-HCl	λ von n/100-HCl bei folgenden Alkalichloridkonzentrationen		
		n/100	n/10	n/1
KCl	0,30	0,60	1,10	1,21
NaCl	0,30	0,63	1,30	1,38
LiCl	0,30	0,66	1,38	1,50

9. Die Beeinflussung der Diffusion eines Elektrolyten bzw. dessen Ionen durch eine Membran durch Zugabe eines Fremdelektrolyten ohne gemeinsames Ion.

Setzt man zu einer Elektrolytlösung einen Fremdelektrolyten ohne gemeinsames Ion, z. B. Cäsiumchlorid zu Natriumbromidlösung, so können schon von vornherein zwei sich überlagernde Effekte erwartet werden, deren Resultante in den c_t/t-Kurven der Dialyse bzw. in den Dialysenkoeffizienten der vier Ionen zum Ausdruck kommt. Einmal wird ganz im Sinne der oben dargelegten und durch das Experiment wahrscheinlich gemachten Anschauungen eine durch die Verkleinerung der Wasseratmosphäre bedingte Erhöhung der Geschwindigkeit der Dialyse, also eine Erhöhung der Dialysenkoeffizienten eintreten. Außerdem wird sich aber eine weitere Erhöhung oder Erniedrigung der Dialysenkoeffizienten der verschiedenen in der Lösung vorhandenen Ionen bemerkbar machen, je nachdem sich diese bei der Diffusion durch die Membran gruppieren.

Da in einer Elektrolytlösung stets Elektroneutralität herrschen muß, können die verschiedenen Ionen nicht beliebig durch die Membran diffundieren, sondern Kationen und Anionen müssen in stets äquivalenten Mengen dieselbe passieren. Das schließt aber nicht aus, daß, da ja in unserem Falle jedes Kation zwei Sorten von

Anionen und umgekehrt jedes Anion zwei Arten von Kationen für die Diffusion zur Auswahl hat, das Kation des einen mit dem Anion des anderen Elektrolyten ganz oder teilweise diffundiert, d. h. in unserem angeführten Beispiel, daß das Natriumion entweder mit Brom- oder mit Chlorion oder zum Teil mit dem einen, zum Teil mit dem anderen Ion durch die Membran wandert. Je nach der Verteilung kann dann der Dialysenkoeffizient eines Ions erhöht oder erniedrigt werden. Bestimmt man z. B. den Dialysenkoeffizienten von Bromion, so wird dieser höher sein, wenn es ganz oder teilweise mit dem schneller als Natriumion wandernden Cäsiumion die Membran passiert, als wenn es bei der Diffusion dem langsamer wandernden Natriumion zugeordnet wäre.

Die in dieser Richtung durchgeführten Versuche ergaben auch in der Tat, daß bei der Diffusion stets eine bestimmte Verteilung von Kationen und Anionen zu beobachten ist. Diese Untersuchungen sind jedoch nicht weit genug gediehen, um jetzt schon mitgeteilt zu werden; über sie sowie über die aus diesen Erscheinungen zu ziehenden Folgerungen soll später zusammenfassend berichtet werden.

10. Der Temperaturkoeffizient der m/10-Alkali- und Erdalkalichloridlösungen.

Schon oben ist darauf hingewiesen worden, daß der Dialysenkoeffizient eine lineare Funktion der Temperatur ist, ganz analog der inneren Reibung, des elektrischen Leitvermögens usw. Die Änderung des Dialysenkoeffizienten mit der Temperatur zeigt folgende Gleichung:

$$\lambda_{T'} = \lambda_T [1 + \alpha(T' - T)].$$

Hierin stellt α einen Temperaturkoeffizienten dar.

Der Temperaturkoeffizient des elektrischen Leitvermögens, des Brechungsvermögens, der inneren Reibung usw. von Elektrolytlösungen ist bekanntlich mit ziemlich großer Übereinstimmung $\alpha = 0{,}022$. Es war deshalb von Interesse, festzustellen, ob der Temperaturkoeffizient der Dialyse von Salzlösungen denselben Wert aufweist.

Der Temperaturkoeffizient wurde nach $\alpha = \frac{\lambda T' - \lambda T}{\lambda T(T' - T)}$ aus den bei 13, 18 und 23° gefundenen Dialysenkoeffizienten errechnet; Versuche, den Dialysenkoeffizienten auch bei höheren Temperaturen zu bestimmen, ergaben kleine Ungenauigkeiten, weil trotz des sorgfältigen Abdeckens des Dialysators ein klein wenig Wasser aus der Lösung verdampfte.

Dabei ergaben sich für die Alkali- und Erdalkalichloridlösungen Temperaturkoeffizienten, die mit den auf Grund anderer Untersuchungsmethoden gefundenen der Größenordnung nach recht gut übereinstimmten und nur wenig um den Wert $\alpha = 0{,}022$ schwankten.

II. Die Vergleichbarkeit von unter Verwendung verschiedener Membranen durchgeführten Messungen mit Hilfe der Dialysenmethode.

Bei den Messungen mit Hilfe der Diffusion durch Membranen ist uns immer wieder aufgefallen, daß die Membran einen wesentlichen Einfluß auf die Ergebnisse der Messungen auszuüben vermag, derart, daß man zwar mit ein und derselben Membran bei einer Versuchsreihe unter sich durchaus vergleichbare und reproduzierbare Resultate erhält, daß sich aber bei Verwendung einer anderen — etwa etwas stärkeren oder schwächeren — Membran ebenfalls wieder unter sich vergleichbare und reproduzierbare Resultate ergeben, die aber gegenüber den ersteren mehr oder weniger verschoben erscheinen.

Würde nun eine solche Verschiebung unregelmäßig erfolgen, dann könnte man mit einer Membran zwar unter sich vergleichbare Messungen durchführen, aber man könnte diese Messungen nicht in Beziehung setzen mit solchen, die unter Verwendung einer anderen Membran ausgeführt wurden. Erfolgt dagegen diese Verschiebung bei allen Stoffen irgendwie gleichmäßig, dann ist es auch möglich, die durch verschiedene Membranen erhaltenen Meßergebnisse zu vergleichen.

Um eine Entscheidung in dieser Frage herbeizuführen, wurden in einer Reihe von Dialysen mit verschiedenen Membranen, aber unter sonst völlig gleichen Versuchsbedingungen, die Dialysenkoeffizienten verschiedener Elektrolyt- und Nichtelektrolytlösungen bestimmt und miteinander verglichen. Als Membranen fanden mehrere von im Handel erhältlichen Pergamentpapiersorten, u. a. auch das zu allen oben beschriebenen Versuchen verwendete und in stets nahezu gleichbleibender Qualität gelieferte „Pergamentpapier zur Dialyse C 155 : 100“ der Firma Schleicher und Schüll, Verwendung.

Es ergab sich, daß die bei Benutzung verschiedener Membranen gemessenen Dialysenkoeffizienten von Elektrolyt- oder Nichtelektrolytlösungen einander entweder gleich oder proportional sind. So wurde z. B. mit einer Membran erhalten $\lambda_{C_6Cl} = 0{,}269$ und $\lambda_{NaCl} =$

0,220, während die andere Membran ergab $\lambda_{CsCl} = 0{,}240$ und $\lambda_{NaCl} = 0{,}195$.

Die mit Hilfe verschiedener Membranen gefundenen Dialysenkoeffizienten können also nach folgender einfachen Gleichung miteinander in Beziehung gebracht werden:

$$\frac{\lambda_a}{\lambda_a'} = \frac{\lambda_b}{\lambda_b'}.$$

Hierin stellen λ_a und λ_b die unter Verwendung der einen Membran gefundenen Dialysenkoeffizienten zweier verschiedener Stoffe, λ_a' und λ_b' die unter Verwendung der anderen Membran erhaltenen Dialysenkoeffizienten dieser Stoffe dar.

Es ergibt sich also die praktische Schlußfolgerung, daß man, um mit einer zweiten Membran durchgeführte Messungen mit Messungen vergleichen zu können, die mit einer anderen Membran erhalten wurden, die zweite Membran zuerst mit einem der Stoffe eicht, dessen Dialysenkoeffizient mit der ersten schon bestimmt wurde.

12. Zusammenfassung.

1. Die experimentellen und theoretischen Grundlagen der Diffusion durch Membranen als Meßmethode wurden beschrieben.

2. Der zeitliche Dialysenverlauf der m/10-Alkali- und Erdalkalichloridlösungen wurde graphisch dargestellt und an Hand dieser Darstellung in Zusammenhang mit dem periodischen System der Elemente gebracht.

3. Die Dialysenkoeffizienten der ein/ein- und zwei/ein-Salze scheinen in einer linearen Beziehung zur Größe des elektrischen Feldes an der Oberfläche der variierenden Kationen zu stehen.

4. Die Dialysenkoeffizienten von Salzlösungen gehen deren Leitvermögen nicht symbat.

5. Der Dialysenkoeffizient der Salzsäure ist nur wenig größer als der ihrer Salze, während ihr Leitvermögen bekanntlich ein Vielfaches der ihrer Salze ist.

6. Drei/ein- und vier/ein-Salze haben keinen konstanten Dialysenkoeffizienten wie etwa zwei/ein- und ein/ein-Salze; auch wird der Dialysenverlauf von Kation und Anion nicht mehr, wie bei ein/ein- und zwei/ein-Salzen durch ein und dieselbe geradlinig verlaufende $\log c_t/t$-Kurve wiedergegeben, sondern infolge der hydrolytischen Spaltung solcher Salze durch zwei mehr oder weniger gekrümmte Kurven, deren Winkel um so größer ist, je größer der Hydrolysen-

grad des betreffenden Salzes und je größer die Alterungsgeschwindigkeit der Hydrolysenprodukte ist.

7. Die Dialysenkoeffizienten von Elektrolyten mit gleichem Kation und variierenden Anionen scheinen ebenfalls in einer linearen Beziehung zur Größe des elektrischen Feldes an der Oberfläche der variierenden Anionen zu stehen.

8. Der Dialysenkoeffizient einer konstanten Salzlösung nimmt beim Zugeben steigender Mengen eines Fremdelektrolyten mit einem gemeinsamen Ion zu und nähert sich schließlich einem konstanten Endwert.

9. Dasselbe gilt für die Lösung zweier Elektrolyte ohne gemeinsames Ion. Als weiteres kommt hier aber hinzu, daß jedes Kation 2 Anionen und jedes Anion 2 Kationen für die Diffusion ins Außenwasser zur Wahl hat. Dabei wird der Dialysenkoeffizient eines Ions eine Erhöhung erfahren, wenn es mit dem schneller wandernden entgegengesetzt geladenen Ion wandert, eine Verlangsamung, wenn es mit dem Ion mit kleinerer Wanderungsgeschwindigkeit diffundiert. Stets ist eine bestimmte Verteilung von Kation und Anion zu beobachten, und zwar so, wie neuere Untersuchungen mit W. Brintzinger ergeben haben, daß der größte Teil des schneller wandernden Kations mit dem am schnellsten wandernden Anion durch die Membran diffundiert.

10. Der Temperaturkoeffizient der Dialysen von Alkali- und Erdalkalichloridlösungen nähern sich alle dem auch auf Grund anderer Methoden gefundenen Wert $\alpha = 0{,}022$.

11. Die unter Verwendung verschiedener Membranen gefundenen Dialysenkoeffizienten sind entweder gleich (bei völlig gleicher Membran) oder einander proportional.

Jena, *Anorganische Abteilung des Chemischen Laboratoriums der Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 12. August 1929.

Über komplexe Antipyrin-Metallsalze.

Von Ernst Wilke-Dörfurt und Herbert Gert Mureck.

Nachdem es sich gezeigt hatte, daß das Antipyrin in vielen Fällen mit Metallperchloraten gut kristallierende und in ihren Löslichkeiten charakteristische Einlagerungsverbindungen bilden kann[1]), schien die Untersuchung wünschenswert, wieweit darin eine Eigentümlichkeit des Antipyrins hervortritt und in welchem Maße die Eigenschaften von Metallantipyrinkomplexen abhängig sind, erstens von den beteiligten Anionen und zweitens von der Natur des mit dem Antipyrin im kationischen Komplex stehenden Zentralatoms.

Im Schrifttum ist etwa ein Dutzend hierhergehöriger Salze beschrieben[2]), die allerdings bis auf ein von Weinland[2]) und Schmid dargestelltes Ferrihexaantipyrinperchlorat und ein Zirkoniumhexaantipyrinnitrat von Kolb[2]), sämtlich nur 1, 2 oder 3 Mole Antipyrin auf 1 Metallatom enthalten und daher für einen Vergleich in dem angedeuteten Sinne nicht unmittelbar in Betracht kommen, während die in zwei früheren Arbeiten[1]) beschriebenen, wie auch die im folgenden behandelten Salze, sich bis auf wenig Ausnahmen

---

[1]) Wilke-Dörfurt u. Schliephake, Z. anorg. u. allg. Chem. **170** (1928), 129.

[2]) Diantipyrincadmiumchlorid: Schuyten, Bull. Acad. roy. Belg. [3] **37** (1898), 140; Chem. Zbl. **1904**, I, 139. — Antipyrinquecksilberchlorid: Oliveri-Mandala, Gazz. chim. ital. **51** (1921), I, 125; Paderi, Arch. Farm. sperim. **26** (1918), 359. — Nitrat: Moulin, Bull. Soc. chim Paris [3] **29** (1903), 201. — Jodid: Raikow u. Külümow, Österr. Chem. Ztg. [2] **8** (1905), 445. — Triantipyrinmono- und -dicalciumchlorid- und Diantipyrinkupferchlorid: Pfeiffer und Wittka, Ber. **48** (1915), 1289. — Enneaantipyrinferrichlorid: Astre u. Vidal, Bull. Soc. chim. Paris [4] **9** (1911), 309, 836. — Triantipyrinrhodanid: Barbieri u. Pampanini, Atti R. Accad. Lincei, Rom [5] **19** (1910), II, 591. — Diantipyrinmagnesiumsalicylat: Finnemore u. Colvert, Pharmaceutical Journ. **90** [4], **36** (1913), 762. — Hexaantipyrinferriperchlorat: Weinland u. Schmid, Arch. d. Pharmaz. **261** (1923), 4. — Hexaantipyrinzirkoniumnitrat und Antipyrinverbindungen von Erdnitraten mit anderen Koordinationszahlen als 6: Kolb, Z. anorg. Chem. **83** (1913), 143. — Triantipyrinmono- und -diferrichlorid, Triantipyrinferrirhodanid, Triantipyrindiferribromid: Calzolari, Boll. Chim. Farm. **50** (1911), 763.

durch die Koordinationszahl 6 als zu einer einheitlichen Reihe von Hexaantipyrinsalzen gehörend zeigen.

Als Vergleichsmaterial stehen mit den in der vorliegenden Arbeit neu beschriebenen Salzen nun etwa 60 Antipyrinkomplexsalze zur Verfügung. Es zeigt sich, daß zur Bildung von Hexaantipyrin-Kationenkomplexen besonders das ClO_4-Ion neigt. Die ihm in gewisser Hinsicht ähnlichen Anionen BF_4, MnO_4 und SO_3F sind befähigt, entsprechende Salze zu bilden, von mehr oder weniger großer Beständigkeit. Einer auffallenden Ähnlichkeit des Jodidanions mit den soeben genannten wurde früher Erwähnung getan.[1]) Was die Rolle des Zentralatoms anbelangt, so tritt beim 3wertigen Chrom eine besondere Fähigkeit hervor, mit 6 Mol Antipyrin zu einem komplexen Kation zusammenzutreten. Es gelang uns, mit dem Hexaantipyrinchromikation Salze solcher Anionen zu gewinnen, die sich mit anderen Hexaantipyrinmetallionen nicht vereinigen ließen. Das stimmt überein mit der Leichtigkeit, mit der sich Chrom(3)-hexaharnstoffkomplexe gewinnen lassen. Über das komplexe Chromhexaharnstoffkation wird in einer besonderen Abhandlung berichtet.

Im nachstehenden beschreiben wir die von uns dargestellten Salze, nach ihren Anionen zusammengestellt, wobei wir die Chromihexaantipyrinsalze wegen der erwähnten Besonderheit des Chroms für sich behandeln.

Soweit sie sich bei einzelnen Salzen ermitteln ließen, nahmen wir Angaben über Schmelzpunkt, Löslichkeit und Dichte[2]) in die Beschreibung auf. Einige der von uns gefundenen Salze zeichnen sich durch sehr geringe Löslichkeit aus.

Zur analytischen Charakterisierung der Salze wurden darin das Metall und der Stickstoff quantitativ bestimmt. Meist konnte der Metallgehalt nach dem Abrauchen mit konz. Schwefelsäure ermittelt werden, so daß entweder das Sulfat oder das Oxyd ausgewogen wurde. Der Stickstoffwert ist in allen Fällen mit Hilfe des Mikro-Dumasverfahren von Pregl[3]) gewonnen.[4])

---

[1]) Wilke-Dörfurt u. Schliephake, Z. anorg. u. allg. Chem. **170** (1928), 137.

[2]) Die Dichtebestimmungen verdanken wir Herrn Dipl.-Ing. E. Merkle, vgl. Z. anorg u. allg Chem. **183** (1929), 301.

[3]) Pregl, Organische Mikroanalyse. 2. Aufl. 1923, Berlin, bei Springer.

[4]) Hier übergangene präparative und analytische Einzelheiten enthält die Dissertation H. G. Mureck, Stuttgart 1929.

Metall-Antipyrinborfluoride.

Zur Darstellung der borfluorwasserstoffsauren Salze wurden bei Zimmertemperatur die wäßrigen Lösungen von 1 Mol Metallsalz, 6 Mol Antipyrin und, je nach der Wertigkeit des Metalles, 1, 2 oder 3 Mol Ammoniumborfluorid vereinigt, wobei die Lösung des Metallsalzes halb-, die des Antipyrins doppeltnormal, und die des NH_4BF_4 bei 20° gesättigt angewandt wurden. Man arbeitete in paraffinierten Glasgefäßen.

Eisen(3)hexaantipyrinborfluorid, $[Fe(COC_{10}H_{12}N_2)_6](BF_4)_3$.

Aus Lösungen der angegebenen Konzentrationen als rotgelber, kristalliner Niederschlag, aus sehr verdünnten Lösungen in kleinen roten Kristallnadeln. Schmelzpunkt 217—219°. Löslichkeit 0,7 g in 100 cm³ Lösung bei 20°. $d_4^{25} = 1{,}325$, Molvol. 1090.

Für $[Fe(COC_{10}H_{12}N_2)_6](BF_4)_3$

Berechnet:	Fe	3,86%	N	11,63%
Gefunden:	„	4,02 „ 3,89%	„	11,66 „

Aluminiumhexaantipyrinborfluorid, $[Al(CoC_{10}H_{12}N_2)_6](BF_4)_3$.

Entsteht beim Zusammengeben der Lösungen (s. o.) als weißer Niederschlag, der nach dem Trocknen ein weißes Pulver darstellt, das auch u. M. keine Kristalle erkennen läßt. Schmelzpunkt 116 bis 120°. Löslichkeit 1,3 g in 100 cm³ Lösung bei 20°. $d_4^{25} = 1{,}303$, Molvol. 1087.

Für $[Al(COC_{10}H_{12}N_2)_6](BF_4)_3$

Berechnet:	Al	1,94%	N	11,98%
Gefunden:	„	1,7 „	„	11,98 „.

Von Antipyrinborfluoriden mit zweiwertigem Zentralatom wurden gewonnen diejenigen von Magnesium, Calcium, Strontium, Zink, Cadmium, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Blei und Kupfer, und, als Salz eines einwertigen Schwermetalles, dasjenige des Silbers.

Die Mehrzahl der Salze mit 2wertigem Zentralatom konnte in großen Kristallen erhalten werden. Beim Calciumsalz gelang es, durch kristallographische Ausmessung die Zugehörigkeit zum rhombischen System sicherzustellen.[1]) Obwohl das für die anderen nicht mit wünschenswerter Eindeutigkeit möglich war, muß doch aus der Ähnlichkeit der Kristallform dieser Salze geschlossen werden, daß

[1]) Vermutlich sind die Kristalle rhombisch-holoedrisch. Die Messungen wurden im Mineralog. Institut der Techn. Hochschule Aachen ausgeführt, dessen Vorstand, Herrn Prof. Dr. Ramdohr, wir für freundliche Unterstützung zu Dank verbunden sind.

sie alle, bis auf das Silber- und das Bleisalz, einer isomorphen Reihe angehören. Auffallenderweise fügt sich in diese Reihe auch das Kupfersalz ein, obgleich es im Gegensatz zu den übrigen Hexasalzen ein Pentaantipyrinsalz ist. Wir haben das durch Darstellung von Mischkristallen zwischen Calciumhexaantipyrin- und Kupferpentaantipyrin-Perchlorat sehr wahrscheinlich machen können (vgl. unten). Der Rückschluß von den Perchloraten auf die Borfluoride erscheint nach Untersuchungen des einen von uns (W.-D.) mit R. Pfau, deren Gegenstand der Isomorphismus zwischen den Salzpaaren Chrom(3)hexaharnstoffperchlorat/-permanganat, -borfluorid/-permanganat, -perchlorat/-jodid, -perchlorat/-borfluorid, -borfluorid/-jodid, -jodid/-fluorsulfonat und -fluorsulfonat/-borfluorid war, und über die später berichtet werden soll, gerechfertigt.

Die intensive Rotfärbung, die Eisen(3)salze mit Antipyrin geben, läßt bei Spuren von Eisensalz immer noch eine schwache Gelbfärbung erscheinen. Daher wurden diejenigen Salze, bei denen Farblosigkeit vorauszusehen war, bei der ersten Darstellung meist mit gelblichem Farbton erhalten. In der Analyse freilich war diese geringe Eisenverunreinigung nicht zu bemerken, und rein weiß ließen sich die Salze darstellen, wenn man die bei 20° gesättigte Salzlösung vom Bodensatz abheberte und dann staubgeschützt eindunsten ließ. Wegen der Hydrolysierbarkeit des Borfluoridanions sind beim Umkristallisieren dieser Salze Temperaturen über 40° zu vermeiden.

Magnesiumhexaantipyrinborfluorid, $[Mg(COC_{10}H_{12}N_2)_6](BF_4)_2$.

Besteht aus farblosen Kristallen. Schmelzpunkt 165—168°. Löslichkeit 6,6 g in 100 cm³ Lösung bei 20°. $d_4^{25} = 1{,}289$, Molvol. 1032.

Für $[Mg(COC_{10}H_{12}N_2)_6](BF_4)_2$

Berechnet:	Mg	1,83%	N	12,68%
Gefunden:	„	1,86 „ 1,86%	„	12,69 „ .

Calciumhexaantipyrinborfluorid, $[Ca(COC_{10}H_{12}N_2)_6](BF_4)_2$.

Läßt sich aus Calciumchlorid- oder -nitratlösung gewinnen in wohlausgebildeten Säulen. Sein Schmelzpunkt liegt bei etwa 210°. Es ist erheblich schwerer löslich als das Magnesiumsalz. Löslichkeit 3,5 g in 100 cm³ Lösung bei 20°. $d_4^{25} = 1{,}313$, Molvol. 1023.

Für $[Ca(COC_{10}H_{12}N_2)_6](BF_4)_2$

Berechnet:	Ca	2,99%	N	12,5%
Gefunden:	„	3,06 „	„	13,0 „ .

Strontiumhexaantipyrinborfluorid, $[Sr(COC_{10}H_{12}N_2)_6](BF_4)_2$.

Kristallisiert in langen Nadeln vom Schmelzpunkt 110—111°. Löslichkeit ganz ähnlich der des Calciumsalzes: 3,8 g in 100 cm³ Lösung bei 20°.

Für $[Sr(COC_{10}H_{12}N_2)_6](BF_4)_2$

Berechnet:	Sr 6,30%	N 12,08%
Gefunden:	„ 6,26 „	„ 12,05 „.

Zinkhexaantipyrinborfluorid, $[Zn(COC_{10}H_{12}N_2)_6](BF_4)_2$.

Das Salz ist aus Chlorzinklösung in großen Kristallen zu erhalten. Schmelzpunkt etwa 70°. Wie in der Perchloratreihe hat auch hier in der der Borfluoride das Salz des selbst niedrig schmelzenden Zinks den niedrigsten Schmelzpunkt. Löslichkeit 16,4 g in 100 cm³ Lösung bei 20°. $d_4^{25} = 1{,}352$, Molvol. 1012.

Für $[Zn(COC_{10}H_{12}N_2)_6](BF_4)_2$

Berechnet:	Zn 4,78%	N 12,28%
Gefunden:	„ 4,73 „	„ 12,40 „.

Cadmiumhexaantipyrinborfluorid, $[Cd(COC_{10}H_{12}N_2)_6](BF_4)_2$.

Es ist gleichfalls aus Cadmiumchloridlösung zu erhalten. Farblos; in der Kristallform den vorigen Salzen ganz ähnlich. Schmelzpunkt 170—172°. Löslichkeit 9,9 g in 100 cm³ Lösung bei 20°. $d_4^{25} = 1{,}359$, Molvol. 1041.

Für $[Cd(COC_{10}H_{12}N_2)_6](BF_4)_2$

Berechnet:	Cd 7,91%	N 11,88%
Gefunden:	„ 7,81 „	„ 11,99 „.

Mangan(2)hexaantipyrinborfluorid, $[Mn(COC_{10}H_{12}N_2)_6](BF_4)_2$

schied sich mit nur mäßiger Ausbeute nach einem Tage aus dem Lösungsgemisch (vgl. oben) aus in Form ganz schwach gelbstichiger, rosa gefärbter Kristalle. Schmelzpunkt 180—181°. Löslichkeit 5,4 g in 100 cm³ Lösung bei 20°. $d_4^{25} = 1{,}359$, Molvol. 1041.

Für $[Mn(COC_{10}H_{12}N_2)_6](BF_4)_2$

Berechnet:	Mn 4,04%	N 12,37%
Gefunden:	„ 3,93 „	„ 12,45 „.

Eisen(2)hexaantipyrinborfluorid, $[Fe(COC_{10}H_{12}N_2)_6](BF_4)_2$.

Ebenso wie das entsprechende Perchlorat ist auch dies Salz äußerst empfindlich gegen Luftsauerstoff. Es kann (aus reinem Eisen(2)sulfat oder aus Mohr'schem Salz) nur unter Verwendung von ausgekochtem dest. Wasser bei der Bereitung der Ausgangslösungen und in Fernhaltung von Luft während der Entstehung und der Ab-

trennung aus der Mutterlauge erhalten werden. Das reine Salz kristallisiert in hellgrünen Säulen. Auch in trockenem Zustande unterliegt es der Oxydation. Bevor es schmilzt, beginnt es, sich bei 90° zu zersetzen. Löslichkeit und Dichte konnten wegen der Empfindlichkeit des Stoffes nicht bestimmt werden.

Für $[Fe(COC_{10}H_{12}N_2)_6](BF_4)_2$

Berechnet:	Fe 4,10%	N 12,37%
Gefunden:	„ 4,17 „	„ 12,28 „.

Kobalt(2)hexaantipyrinborfluorid, $[Co(COC_{10}H_{12}N_2)_6](BF_4)_2$.

Aus Kobaltnitratlösung wurde das Salz in großen roten Säulen gewonnen. Unmittelbar oberhalb des Schmelzpunktes, etwa 170°, färbt es sich schwarzblau. Löslichkeit 13,1 g in 100 cm³ Lösung bei 20°. $d_4^{25} = 1{,}335$, Molvol. 1020.

Für $[Co(COC_{10}H_{12}N_2)_6](BF_4)_2$

Berechnet:	Co 4,32%	N 12,32%
Gefunden:	„ 4,27 „	„ 12,46 „.

Nickel(2)hexaantipyrinborfluorid, $[Ni(COC_{10}H_{12}N_2)_6](BF_4)_2$

wurde aus Nickelnitratlösung als hellgrünes Kristallpulver erhalten. Schmelzpunkt 221—222°. Löslichkeit 4,8 g in 100 cm³ Lösung bei 20°. $d_4^{25} = 1{,}298$, Molvol. 1049.

Für $[Ni(COC_{10}H_{12}N_2)_6](BF_4)_2$

Berechnet:	Ni 4,31%		N 12,32%
Gefunden:	„ 4,14 „	4,29%	„ 12,24 „.

Bleihexaantipyrinborfluorid, $[Pb(COC_{10}H_{12}N_2)_6](BF_4)_2$.

Beim Zusammengießen der Ausgangslösungen (Blei als Nitrat) fiel zuerst ein geringer weißer Niederschlag. Aus dem Filtrat von diesem schieden sich innerhalb eines Tages farblose Kristalle ab, die, abweichend von den übrigen Salzen dieser Reihe, von kugeligem Habitus waren. Schmelzpunkt etwa 112°. Löslichkeit 15,1 g in 100 cm³ Lösung bei 20°. $d_4^{25} = 1{,}475$, Molvol. 1023.

Für $[Pb(COC_{10}H_{12}N_2)_6](BF_4)_2$

Berechnet:	Pb 13,70%	N 11,12%
Gefunden:	„ 13,45 „	„ 11,18 „.

Silbertriantipyrinborfluorid, $[Ag(COC_{10}H_{12}N_2)_3]BF_4$.

Farblose, rundliche Kristalle dieses Salzes entstanden im Dunkelraum beim Eindunsten des Lösungsgemenges, das aus Silbernitrat- mit der für ein Hexasalz berechneten Menge Antipyrinlösung und aus Ammoniumborfluorid (1 Mol) bestand. Das Salz ist licht-

empfindlich. Schmelzpunkt 133—134°. Löslichkeit 17,7 g in 100 cm³ Lösung bei 20°.

Für $[Ag(COC_{10}H_{12}N_2)_3]BF_4$

Berechnet: Ag 14,20%
Gefunden: „ 13,82, 13,86, 13,90 %.

Kupferpentaantipyrinborfluorid, $[Cu(COC_{10}H_{12}N_2)_5](BF_4)_2$.

Von Kupfernitratlösung ausgehend, erhielten wir das Salz in glänzenden hellgrünen Nädelchen. Es schmilzt zwischen 70 und 75°. Löslichkeit 4,8 g in 100 cm³ Lösung bei 20°. $d_4^{25} = 1{,}365$, Molvol. 863.

Für $[Cu(COC_{10}H_{12}N_2)_5](BF_4)_2$

Berechnet: Cu 5,39% N 11,89%
Gefunden: „ 5,38 „ 5,14% „ 11,95 „.

Allem Anschein nach ist das Salz isomorph mit Calciumhexaantipyrinfluorid. Die kristallographische Untersuchung der Salze ergab die zweifelsfreie Feststellung, daß sie beide dem rhombischen System angehören und vermutlich rhombisch-holoedrisch sind. Wegen der Neigung zur Hydrolyse des Borfluoridanions hatte man wenig Aussicht, Untersuchungen über Mischkristalle beider Salze anstellen zu können. Leichter zu behandeln sind die entsprechenden Perchlorate.[1]) Ließen sich zwischen Kupferpentaantipyrin- und Calciumhexaantipyrinperchlorat Mischkristalle feststellen, so konnte damit auch ein Isomorphismus der entsprechenden Borfluoride als höchstwahrscheinlich hingestellt werden. Wir verfuhren folgendermaßen. Lösungsgemische von Kupfernitrat und Calciumnitrat, je in den obenerwähnten Konzentrationen, wurden in fünf verschiedenen Mischungsverhältnissen versetzt mit den für die beiden Salze berechneten Mengen Antipyrin- und Ammoniumperchloratlösung. Die Mischungsverhältnisse waren Ca : Cu = 1 : 4, 2 : 3, 1 : 1, 3 : 2, 4 : 1. Alle 5 Lösungsgemenge ergaben Kristallisationen. Die aus Nr. 1 enthielt 99,25% Cu-Salz und nur eine Spur Ca-Salz. Aus Nr. 2 wurde ein grünlichgelbes Salz erhalten mit 25,6% Cu-Salzgehalt. Für den Mischkristall berechnet sich daraus als Gehalt an Ca-Salz 74,4%. Durch Analyse wurde gefunden: 74,31% Ca-Salz. Nr. 3: hellere Kristalle als bei Nr. 2; Kupfersalzanteil gefunden 21,6%. Dementsprechend theoretisch 78,4% Ca-Salz; analytisch gefunden: 77,96%. Nr. 4 ergab mattgelbe Kristalle mit 17,02% Cu-Salz. Daraus berechnet sich für den Ca-Salzanteil: 82,98%, gefunden 82,56%. Nr. 5

[1]) Beschrieben von Wilke-Dörfurt u. Schliephake, Z. anorg. u. allg. Chem. **183** (1929), 301.

schließlich lieferte ein weißlichgelbes, u. M., wie die anderen, völlig einheitliches Salz, in dem der Kupfersalzanteil 6,75% betrug. Das verlangt 93,25% Ca-Salzanteil, gefunden durch die Analyse: 93,48%. Somit liegen im Bereich der untersuchten Mischungsverhältnisse in der Tat Mischkristalle vor von Kupferpentaantipyrinperchlorat und Calciumhexaantipyrinperchlorat, so daß diese beiden Salze als miteinander isomorph befunden werden. Entsprechend wird daher auch ein Isomorphismus zwischen Kupferpentaantipyrin- und Calciumhexaantipyrinborfluorid wahrscheinlich.

Metall-Antipyrin-Permanganate.

Es liegt in der Natur des Permanganatanions, daß es sehr schwierig ist, zu Permanganaten zu gelangen, in deren Kation sich 6 Moleküle des gegen Permanganat empfindlichen Antipyrins befinden. Es glückte uns nur, Salze des Aluminiums, Calciums und Chroms zu gewinnen, von denen das letzte, entsprechend dem früher mitgeteilten sich als das beständigste erwies. Es wird weiter unten im Zusammenhang mit den übrigen Chrom(3)hexaantipyrinsalzen beschrieben. Alle 3 Salze erweisen sich durch die Beobachtung ihrer Kristallform als den Perchloraten und Borfluoriden entsprechende Verbindungen. Auch ihre Löslichkeiten wurden bei den Entstehungsreaktionen in der erwarteten Größenordnung gefunden. Bei so weitgehender Übereinstimmung mit den entsprechenden Perchloraten und Borfluoriden durfte man sich angesichts der sehr schwierigen analytischen Behandlung dieser Stoffe mit einer nur angenäherten analytischen Charakterisierung begnügen. Schmelzpunkt und Löslichkeit konnten nicht ermittelt werden. Die Art ihrer Entstehung läßt erkennen, daß es sich um ziemlich schwer lösliche Salze handelt.

Calciumhexaantipyrinpermanganat, $[Ca(COC_{10}H_{12}N_2)_6](MnO_4)_2$.

$^1/_4$ Stunde nach Zusammengießen der Ausgangslösungen (Calcium als Chlorid) fiel das Salz in feinen, violetten Nädelchen. Die Isolierung und das Trocknen mußten sehr schnell unter Vermeidung von Papierfaser geschehen. Auch das trockene Salz ist unbeständig. Zur Analyse wurden 0,0383 g Salz eingewogen und durch Abrauchen mit Schwefelsäure und vorsichtiges Glühen in ein Gemisch von Calciumsulfat und Mangan(2)sulfat übergeführt. Gefunden 0,0090 g, berechnet 0,0086 für $[Ca(COC_{10}H_{12}N_2)_6](MnO_4)_2$.

Aluminiumhexaantipyrinpermanganat, $[Al(COC_{10}H_{12}N_2)_6](MnO_4)_3$.

Dunkelvioletter Niederschlag, der, schnell unter Vermeidung von Papierfaser und Luftstaub isoliert und getrocknet, höchstens 5 Stunden unverändert bleibt. Zur Analyse wurden 0,0873 g nach der Zerstörung des Antipyrins mit konz. Schwefelsäure stark geglüht und ergaben ein Gemisch von $Mn_3O_4 + Al_2O_3$ im Gewicht von 0,0171 g; berechnet 0,0161 g für $[Al(COC_{10}H_{12}N_2)_6](MnO_4)_3$.

Metall-Antipyrin-Fluorsulfonate.

Beständiger als die Permanganate zeigten sich die entsprechenden Fluorsulfonate. Die Hexasalze von Calcium, Strontium, Cadmium, Kobalt(2), Eisen(3) und Chrom(3) konnten wir darstellen. Der Bereitung stellt sich die leichte Hydrolisierbarkeit des Ions SO_3F in den Weg. Sie schließt auch Löslichkeitsbestimmungen aus. Die gewonnenen Salze erwiesen sich in trockenem Zustande verhältnismäßig hitzebeständig, bei Zimmertemperatur veränderten sie sich auch nach Monaten nicht. In ihren Löslichkeiten sind sie den entsprechenden Perchloraten, Borfluoriden und Permanganaten offenbar sehr ähnlich; die Salze der 3wertigen Elemente Eisen und Chrom bilden schwerlösliche Niederschläge, während die des 2wertigen Cadmiums und Kobalts leichter löslich sind.

Zur Darstellung benutzten wir wäßrige Lösungen der betreffenden Metallsalze, von Antipyrin und von Ammoniumfluorsulfonat, das nach Traube[1]) gewonnen war, in entsprechenden molaren Verhältnissen.

Calciumhexaantipyrinfluorsulfonat, $[Ca(COC_{10}H_{12}N_2)_6](SO_3F)_2$.

Das Salz wurde aus etwas verdünnten Ausgangslösungen (vgl. oben S. 123) in farblosen Säulchen erhalten.

Für $[Ca(COC_{10}H_{12}N_2)_6](SO_3F)_2$

Berechnet:	Ca 2,92%	N 12,29%
Gefunden:	„ 3,00 „	„ 12,39 „ .

Strontiumhexaantipyrinfluorsulfonat, $[Sr(COC_{10}H_{12}N_2)_6](SO_3F)_2$.

Kleine farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 178°.

Für $[Sr(COC_{10}H_{12}N_2)_6](SO_3F)_2$

Berechnet:	Sr 6,20%	N 11,86%
Gefunden:	„ 6,26 „	„ 11,71 „ .

[1]) Traube, Ber. 46 (1913), III, 2525.

Cadmiumhexaantipyrinfluorsulfonat, $[Cd(COC_{10}H_{12}N_2)_6](SO_3F)_2$.

Feine farblose Nädelchen. $d_4^{25} = 1{,}387$, Molvol. 1037.

Für $[Cd(COC_{10}H_{12}N_2)_6](SO_3F)_2$

Berechnet:	Cd	7,80%	N	11,67%
Gefunden:	„	7,73 „	„	11,74 „.

Kobalt(2)hexaantipyrinfluorsulfonat, $[Co(COC_{10}H_{12}N_2)_6](SO_3F)_2$.

Rote, säulenförmige Kristalle, die bei ungefähr 157° unter Zersetzung schmelzen. $d_4^{25} = 1{,}433$, Molvol. 967.

Für $[CO(COC_{10}H_{12}N_2)_6](SO_3F)_2$

Berechnet:	Co	4,23%	N	12,12%
Gefunden:	„	4,37 „	„	12,22 „.

Eisen(3)hexaantipyrinfluorsulfonat, $[Fe(COC_{10}H_{12}N_2)_6](SO_3F)_3$.

Rotgelbes Kristallpulver. $d_4^{25} = 1{,}367$, Molvol. 1084.

Für $[Fe(COC_{10}H_{12}N_2)_6](SO_3F)_3$

Berechnet:	Fe	3,77%	N	11,32%
Gefunden:	„	3,62 „	„	11,38 „.

Auf der Suche nach anderen Anionen, die mit dem Metallantipyrinkation definierte Salze zu bilden vermögen, waren wir bisher erfolgreich im Falle des Rhodanidanions, das uns Salze von Calcium, Zink, Aluminium und Chrom(3) gab, und mit dem Bichromatanion, das wir mit Eisen(3)- und mit Chrom(3)hexaantipyrin vereinigen konnten. Auch hier sind die Chrom(3)salze die beständigsten.

Calciumhexaantipyrinrhodanid, $[Ca(COC_{10}H_{12}N_2)_6](SCN)_2$.

Wurde aus dem Gemisch der wäßrigen Lösungen von Ca-Nitrat, Antipyrin und Kaliumrhodanid in feinen, farblosen Nädelchen erhalten. Bei 107° beginnt es sich zu zersetzen, ein Schmelzen ist nicht zu beobachten.

Für $[Ca(COC_{10}H_{12}N_2)_6](SCN)_2$

Berechnet:	Ca	3,12%		N	15,25%
Gefunden:	„	3,17 „	3,27%	„	15,42 „.

Zinkhexaantipyrinrhodanid, $[Zn(COC_{10}H_{12}N_2)_6](SCN)_2$ und Zinkdiantipyrinrhodanid, $[Zn(COC_{10}H_{12}N_2)_2](SCN)_2$.

Das Hexasalz fällt sogleich als weißer, körniger Niederschlag beim Hinzufügen einer Antipyrinlösung zu dem Gemisch der Lösungen von Zinkchlorid und Rhodankalium. Wegen seiner beträchtlichen Löslichkeit ist es beim Isolieren und Waschen mit Wasser nur unter

starken Ausbeuteverlusten zu gewinnen. In getrocknetem Zustande stellt es eine harte, körnige Masse dar. Der Schmelzpunkt liegt bei etwa 66°.

Für $[Zn(COC_{10}H_{12}N_2)_6](SCN)_2$

Berechnet: Zn 4,98% N 14,96%
Gefunden: „ 5,12 „ „ 15,29 „.

Ging man nicht von Chlorzink-, sondern von Zinksulfatlösung zur Bereitung des Salzes aus, so erhielt man, nachdem der zuerst entstandene weiße Kristallbrei auf einem Filtertuch abgepreßt und zum Auswaschen in einem Mörser mehrmals mit viel Wasser verrieben war, ein Salz, das in getrocknetem Zustande erst zwischen 112 und 116° schmolz. Die Analyse ergab Zinkwerte von 11,4 und 11,5% Zn, was auf ein Zinkdiantipyrinrhodanid schließen läßt mit berechneten 11,73% Zn, ein Salz, das einem von Schuyten[1]) beschriebenen Cadmiumdiantipyrinchlorid entspricht. Diantipyrinkomplexe sind auch von Kupfer[2]) und Magnesium[3]) festgestellt. Für dieses Zinkdiantipyrinrhodanid wurde von uns die Löslichkeit zu 0,35 g in 100 cm³ Lösung bei 20° ermittelt.[4])

Aluminiumhexaantipyrinrhodanid, $[Al(COC_{10}H_{12}N_2)_6](SCN)_3$.

Kristallisiert aus dem Gemisch der etwa 0,5 normalen Lösungen von Aluminiumchlorid, Antipyrin und Rhodankalium in farblosen Kristallen. Schmelzpunkt 103—105°. Konzentrierte Lösungen ergeben äußerst feinteilige, schlecht zu verarbeitende Niederschläge.

Für $[Al(COC_{10}H_{12}N_2)_6](SCN)_3$

Berechnet: Al 2,05% N 15,79%
Gefunden: „ 2,06 „ „ 16,00 „.

Eisen(3)hexaantipyrinbichromat, $[Fe(COC_{10}H_{12}N_2)_6]_2(Cr_2O_7)_3$.

Wurde als rotgelber Niederschlag beim Vereinigen der eisgekühlten wäßrigen Lösungen von Eisen(3)chlorid, Antipyrin und Kaliumbichromat erhalten. In trockenem Zustande stellt es ein rotgelbes Kristallpulver dar. Erhitzt, nimmt es bei 190° dunklere Färbung an und schmilzt bei 197—198°. Es erwies sich beständig genug, um eine Löslichkeitsbestimmung zuzulassen; sie ergab bei 20° 0,6 g in 100 cm³ Lösung.

Für $[Fe(COC_{10}H_{12}N_2)_6]_2(Cr_2O_7)_3$

Berechnet: (0,1042 g) $Fe_2O_3 + Cr_2O_3$ 0,0213 g N 11,14%
Gefunden: „ 0,0219 g „ 11,19 „.

---

[1]) Schuyten, Chem. Zbl. **1904**, 139; Bull. Acad. roy. Belg. [3] **37** (1898), 140.
[2]) Pfeiffer u. Wittka, Ber. **48** (1915), 1289.
[3]) Finnemore u. Colvert, Pharmaceutical Journ. **90** [4] **36** (1913), 762.
[4]) Die Verwendbarkeit des Zinkantipyrinrhodanids zum qual. Zinknachweis haben Kolthoff und Hamer, Pharm. Weekblad **61** (1924), 1222, studiert.

Chrom(3)hexaantipyrinsalze.

Das Chrom hat von allen bisher untersuchten Metallen bei weitem die größte Neigung zur Bildung eines kationischen Komplexes mit 6 Mol Antipyrin. In ihrer Gesamtheit ergeben diese Salze eine ähnliche Reihe wie sie die zahlreichen Chromihexaharnstoffsalze darstellen.[1])

Als Ausgangslösung für die Gewinnung der hier beschriebenen Hexaantipyrinsalze des Chroms, nämlich das Borfluorid, Permanganat, Fluorsulfonat, Rhodanid, Bichromat, Chlorat, Thiosulfat, Ferro- und Ferricyanid, Pikrat, stellten wir uns eine wäßrige Lösung von Chrom(3)hexaantipyrinchlorid dar. Dazu wurde grünes Hexaquochrom(3)chlorid mehrere Stunden mit der sechsfach molaren Menge Antipyrin unter Umrühren auf dem Wasserbade erhitzt, so daß sich eine fast trockene, dunkelgrüne verkrustete Masse bildete. Deren wäßrige Lösung enthält dann das Chrom(3)hexaantipyrinchlorid. Es ist bemerkenswert, daß die Bildung des kationischen Komplexes nicht gelingt, wenn man die Lösung von Chrom(3)hexaquochlorid mit Antipyrin und beispielsweise, zur Erzeugung des Perchlorats, mit Ammoniumperchlorat zusammengibt, auch dann nicht, wenn das Chromsalz zuvor gekocht war. Es bedarf erst der größeren Energiezufuhr während der angegebenen Behandlung auf dem Wasserbade, um den Hexaquokomplex in denjenigen des Antipyrins überzuführen.

Das am leichtesten zu erhaltende Salz dieser Reihe, das Perchlorat, wurde bereits in einer vorhergehenden Mitteilung beschrieben.[2]) Im folgenden führen wir die übrigen von uns dargestellten Salze auf.

Chrom(3)hexaantipyrinborfluorid, $[Cr(COC_{10}H_{12}N_2)_6](BF_4)_3$

scheidet sich beim Mischen einer Chrom(3)hexaantipyrinchloridlösung mit wäßrigem Ammoniumborfluorid als weißlichgrüner, sehr feinpulvriger Niederschlag aus. Das Salz ist recht beständig. Es schmilzt erst bei 248—250°. Die Löslichkeit ist sehr gering: 0,043 g in 100 cm³ Lösung. $d_4^{25} = 1{,}330$, Molvol. 1084.

Für $[Cr(COC_{10}H_{12}N_2)_6](BF_4)_3$

Berechnet:	Cr	3,60%	N	11,64%
Gefunden:	„	3,56 „ 3,74%	„	11,69 „ .

[1]) Auf Grund von Versuchen des einen von uns (W.-D.) mit Niederer wird über diese Reihe besonders berichtet werden.

[2]) Wilke-Dörfurt u. Schliephake, Z. anorg. u. allg. Chem. **183** (1929), 301.

Chrom(3)hexaantipyrinpermanganat, $[Cr(COC_{10}H_{12}N_2)_6](MnO_4)_3$ fiel als sehr feinteiliger, violetter Niederschlag, als die Ausgangslösung mit sehr verdünnter Kaliumpermanganatlösung versetzt wurde. In völlig trockenem Zustande ist das Salz etwas länger als 1 Tag unzersetzt haltbar. Über die erheblich geringere Beständigkeit anderer von uns untersuchter Permanganate dieser Art vgl. S. 128. Löslichkeit, Dichte und Schmelzpunkt konnten jedoch auch bei diesem Salze nicht bestimmt werden, und auch bei der analytischen Charakterisierung mußte man sich mit der Ermittlung des Summengewichtes der Metalloxyde begnügen: 0,1387 g ergaben 0,0280 g $Cr_2O_3 + Mn_3O_4$; berechnet für $[Cr(COC_{10}H_{12}N_2)_6](MnO_4)_3$: 0,0275.

Chrom(3)hexaantipyrinfluorsulfonat, $[Cr(COC_{10}H_{12}N_2)_6](SO_3F)_3$.

Das Salz entsteht aus der Ausgangslösung (vgl. oben) auf Zusatz von wäßrigem Ammonfluorsulfonat als ein Niederschlag von schwerlöslichen hellgrünen Kristallen. Schmelzpunkt 186—187°.

Für $[Cr(COC_{10}H_{12}N_2)_6](SO_3F)_3$

Berechnet:	Cr 3,52%	N 11,37%
Gefunden:	„ 3,42 „	„ 11,39 „.

Chrom(3)hexaantipyrinrhodanid, $[Cr(COC_{10}H_{12}N_2)_6](SCN)_3$.

Beim Versetzen der „Ausgangslösung" mit einer Lösung von Rhodankalium entsteht das Salz als hellgrüner, kristalliner Niederschlag. Es gelang, die Löslichkeit des Stoffes zu bestimmen, als man, um die Zeit seiner Berührung mit Wasser abzukürzen, die Gleichgewichtseinstellung zwischen Bodenkörper und Lösung durch ein Schüttelwerk erleichterte. Ohne das trat vor dem Erreichen des Gleichgewichtes Zersetzung ein. Die Löslichkeit beträgt 3,1 g in 100 cm³ Lösung bei 20°.

Für $[Cr(COC_{10}H_{12}N_2)_6](SCN)_3$

Berechnet:	Cr 3,84%	N 15,50%
Gefunden:	„ 3,93 „	„ 15,57 „.

Chrom(3)hexaantipyrinbichromat, $[Cr(COC_{10}H_{12}N_2)_6]_2(Cr_2O_7)_3$.

Versetzt man die sehr verdünnte Lösung von Chrom(3)hexaantipyrinchlorid mit gleichfalls sehr verd. Kaliumbichromatlösung, so erhält man hellgrüne Kristalle dieses Salzes. Bei höheren Konzentrationen entstehen unfiltrierbare Massen, aus denen ein definiertes Salz nicht gewonnen werden kann. Die Löslichkeit dieses Bichromats ist sehr gering: 0,06 g in 100 cm³ Lösung bei 20°.

Für $[Cr(COC_{10}H_{12}N_2)_6]_2(Cr_2O_7)_3$

Berechnet:	Cr 13,80%	N 11,17%
Gefunden:	„ 13,64 „	„ 11,36 „.

Chrom(3)hexaantipyrinchlorat, $[Cr(COC_{10}H_{12}N_2)_6](ClO_3)_3$.

Im Verlaufe mehrerer Stunden wächst aus dem Gemisch der „Ausgangslösung" (vgl. oben) mit Kaliumchloratlösung das Salz in grünen, körnigen Kristallen, die bei 145° unter lebhafter Feuererscheinung verpuffen. Löslichkeit 4,3 g in 100 cm³ Lösung bei 20°.

Für $[Cr(COC_{10}H_{12}N_2)_6](ClO_3)_3$

Berechnet: Cr 3,63% N 11,72%
Gefunden: „ 3,56 „ „ 11,94 „.

Chrom(3)hexaantipyrinthiosulfat, $[Cr(COC_{10}H_{12}N_2)_6]_2(S_2O_3)_3$.

Beim Eindunsten einer mit wäßriger Natriumthiosulfatlösung versetzten Lösung von Chrom(3)hexaantipyrinchlorid (vgl. oben) unter einem „kalten Fön" wurde das sehr wenig beständige Salz als feines, graugrünes Kristallmehl erhalten. Eine Löslichkeitsbestimmung war nicht ausführbar.

Für $[Cr(COC_{10}H_{12}N_2)_6]_2(S_2O_3)_3$

Berechnet: Cr 3,85% N 12,47%
Gefunden: „ 3,87 „ „ 12,65 „.

Chrom(3)hexaantipyrinferrocyanid, $[Cr(COC_{10}H_{12}N_2)_6]_4[Fe(CN)_6]_3$

fällt nach einigen Stunden aus dem Gemisch der wäßrigen Lösungen von Chrom(3)hexaantipyrinchlorid und Ferrocyankalium und stellt nach dem Trocknen ein grünliches Kristallpulver dar.

Für $[Cr(COC_{10}H_{12}N_2)_6]_4[Fe(CN)_6]_3$

Berechnet: (0,0627 g) $Cr_2O_3 + Fe_2O_3$ 0,0064 g N 17,28%
Gefunden: „ 0,0067 g „ 17,49 „.

Chrom(3)hexaantipyrinferricyanid, $[Cr(COC_{10}H_{12}N_2)_6][Fe(CN)_6]$.

Aus Ferricyankalium und der Ausgangslösung fiel sogleich ein Niederschlag dieses Salzes, das, getrocknet, ein gelbgrünliches Kristallpulver darstellt. Es erwies sich als beständig genug, eine Löslichkeitsbestimmung zuzulassen. Sie ergab die geringe Löslichkeit von 0,07 g in 100 cm³ Lösung bei 20°.

Für $[Cr(COC_{10}H_{12}N_2)_6][Fe(CN)_6]$

Berechnet: (0,1137 g) $Fe_2O_3 + Cr_2O_3$ 0,0127 g N 18,10%
Gefunden: „ 0,0119 g „ 18,17 „.

Chrom(3)hexaantipyrinpikrat, $[Cr(COC_{10}H_{12}N_2)_6][O(NO_2)_3C_6H_2]_3$.

Das Salz entsteht als äußerst feinteiliger, gelber Niederschlag auf Zusatz von wäßrigem Natriumpikrat zu Chrom(3)hexaantipyrinchloridlösung als ein Stoff von großer Schwerlöslichkeit: 0,0015 g in 100 cm³ Lösung bei 20°.

Für $[Cr(COC_{10}H_{12}N_2)_6][O(NO_2)_3C_6H_2]_3$

Berechnet: Cr 2,79% N 15,78%
Gefunden: „ 2,74 „ „ 15,91 „.

Stuttgart, *Laboratorium für anorganische Chemie und anorganisch-chemische Technologie der Technischen Hochschule.*

Bei der Redaktion eingegangen am 20. August 1929.

Dialyse, Ultrafiltration und Koagulation von Molybdänsäure.

Von L. S. Bhatia, S. Ghosh und N. R. Dhar.[1])

In früheren Untersuchungen[2]) haben wir beobachtet, daß die Sole von Vanadin-, Wolfram- und Antimonsäure beim Altern eine Zunahme der Zähigkeit, Abnahme des elektrischen Leitvermögens zeigen und gegen Koagulation durch Elektrolyte instabil werden. Wir konnten zeigen, daß diese Säuren im frisch hergestellten Zustand zum Teil molekulardispers gelöst sind. Im Laufe der Zeit polymerisieren sich die Molekeln zu Kolloidteilchen. Bei einem dialysierten Sol von Vanadinsäure fanden wir, daß es 5,1% Vanadinsäure in Lösung hielt, nachdem das Kolloid vollständig durch KNO_3 gefällt war, und als das dialysierte Sol der Vanadinsäure 32 Tage vor der Koagulation durch KNO_3 aufbewahrt war, wurde die Menge echt gelöster Vanadinsäure 4,4%. Ähnlich haben wir bei Antimonsäuresol gefunden, daß mehr als 50% der Antimonsäure in Lösung bleibt, wenn man $SbCl_5$ frisch in destilliertes Wasser eintropfen läßt, und dieser gelöste Teil geht schnell und praktisch vollständig in den Kolloidzustand über, wenn man die Lösung eine Woche aufbewahrt [vgl. auch Delacroix[3]) und Senderens[4])].

Mylius und Groschuff[5]) fanden bei Kieselsäuresol ein ähnliches Verhalten und Gutbier und Brintzinger[6]) konnten zeigen, daß Kieselsäure kurz nach der Herstellung diffundiert, aber nicht mehr nach einiger Zeit, da die Teilchen anwachsen. Den Beweis für die Vergrößerung der Teilchen beim Altern konnten wir auch bei Kiesel-, Wolfram-, Vanadin- und Antimonsäure erbringen.

In der vorliegenden Untersuchung haben wir gezeigt, daß Molybdänsäure, die durch Einwirkung von Ammoniummolybdat auf eine äquivalente Menge Salzsäure hergestellt ist, eine große Menge von Molybdänsäure im molekularen Zustand enthält, die sich allmählich

---

[1]) Aus dem englischen Manuskript übersetzt von I. Koppel-Berlin.
[2]) Journ. phys. Chem. 1929; Journ. Ind. Chem. Soc. **6** (1929), 17.
[3]) Delacroix, Bull. Soc. Chim. (3) **21**(1899), 1049; **25** (1901), 288.
[4]) Senderens, Bull. Soc. Chim. (3) **21** (1899), 47.
[5]) Mylius u. Groschuff, Ber. **39** (1906), 116.
[6]) Gutbier u. Brintzinger, Z. anorg. u. allg. Chem. **159** (1927), 231.

in den Kolloidzustand umwandelt. Die folgenden Versuche über die Diffusion von Molybdänsäure durch Pergament wurden ausgeführt:

Zu 150 cm³ einer Lösung von 3 g Ammoniummolybdat wurden 150 cm³ 9,75 n-HCl zugesetzt, wobei man nach der Gleichung:

$$(NH_4)_6Mo_7O_{24} + 6HCl + 4H_2O = 6NH_4Cl + 7H_2MoO_4$$

Molybdänsäure erhielt. Da die zugesetzte Salzsäuremenge dem Ammoniummolybdat äquivalent ist, enthält das Gemisch Ammoniumchlorid und Molybdänsäure, es ist optisch leer und reagiert sauer gegen Lackmus. Der p_H-Wert, bestimmt mit der Chinhydronelektrode, betrug 1,875. 100 cm³ dieser Lösung wurden in einem Pergamentgefäß gegen 200 cm³ destilliertes Wasser in einem Becher bei 30° dialysiert. Beim Beginn des Versuches waren die Spiegel der Lösungen im Pergamentgefäß und im Becher dieselben, nach 16 Stunden Dialyse aber fand man, daß etwas Wasser wegen der Osmose in das Pergamentgefäß hineingewandert war. Man fand auch, daß nach 10 Stunden Dialyse die Diffusion der Molybdänsäure ein Maximum erreicht hat, wie aus der folgenden Tabelle hervorgeht.

Tabelle 1.

Zeit in Stunden	Molybdänsäuremenge im Pergamentgefäß in 50 cm³ der Lösung
10	0,294 g MoO_3
15	0,294 g „

Merkliche Mengen Molybdänsäure gingen während der Dialyse in die äußere Flüssigkeit über und nach 10 Stunden wurden innere und äußere Lösung untersucht und ihr Gehalt an MoO_3 bestimmt.

Ein gemessenes Volumen der dialysierten Lösung wurde nochmals 10 Stunden dialysiert, wobei man es mit dem doppelten Volumen an destilliertem Wasser umgab. Der Molybdängehalt in beiden Flüssigkeiten wurde wiederum bestimmt. Der Versuch wurde wiederholt, bis die Molybdänsäure sich frei von Chlorid erwies. Die Ergebnisse finden sich in der folgenden Tabelle.

Tabelle 2.

MoO_3 im ursprünglichen Gemisch = 0,815 g MoO_3/100 cm³.

Nr. der Dialyse	g MoO_3/50 cm³ der inneren Lösung	g MoO_3/50 cm³ der äußeren Lösung	Verhältnis der Mengen MoO_3 in der dialysierten Lösung und im Dialysat
1	0,282	0,0340	8,3
2	0,236	0,0244	9,6
3	0,218	0,0208	10,5
4	0,174	0,0142	12,3
5	0,152	0,0114	13,7

Die folgenden Ergebnisse wurden erhalten, als man die in der angegebenen Weise hergestellte Molybdänsäurelösung 10 Tage vor der Dialyse aufbewahrte.

Tabelle 3.

Nr. der Dialyse	g MoO_3/50 cm³ der inneren Lösung	g MoO_3/50 cm³ der äußeren Lösung	Verhältnis der Mengen MoO_3 in der dialysierten Lösung und im Dialysat
1	0,320	0,0304	10,5
2	0,256	0,0230	11,1
3	0,226	0,0176	12,8
4	0,200	0,0130	15,4
5	0,170	0,0094	18,1

Dasselbe Sol gab nach 20 Tagen Aufbewahrung vor der Dialyse für die erste Dialyse die folgenden Werte:

Tabelle 4.

Nr. der Dialyse	g MoO_3/50 cm³ der inneren Lösung	g MoO_3/50 cm³ der äußeren Lösung	Verhältnis der Mengen MoO_3 in der dialysierten Lösung und im Dialysat
1	0,328	0,0240	13,7

Diese Zahlen zeigen, daß erhebliche Mengen von Molybdänsäure in echter Lösung vorhanden sind, die durch Pergament diffundieren können, und daß die Mengen der Molybdänsäure, welche bei der Dialyse durch das Pergament hindurchtreten, abnehmen in dem Maße, wie die als Kolloid vorhandene Molybdänsäure wächst. Aus den Tabellen ergibt sich auch, daß die Diffusion der Molybdänsäure beim gealterten Sol immer geringer ist als beim frischen Sol. Es beträgt die Menge der diffundierten Molybdänsäure 1/8,3 Teile der gesamten Molybdänsäure innerhalb des Pergamentgefäßes nach 10stündiger Dialyse, wenn die Lösung frisch hergestellt war, während sie 10 Tage nach ihrer Herstellung 1/10,5, und 20 Tage nach ihrer Herstellung 1/13,7 betrug.

Wir haben auch den Einfluß eines Überschusses an Säuren und Alkali auf die Diffusion von frisch hergestellter Molybdänsäure geprüft und die folgenden Ergebnisse bei der Dialyse der Lösung erhalten:

Zu 150 cm³ Molybdänsäurelösung aus 75 cm³ von 2%ig. Ammoniummolybdat und 75 cm³ der äquivalenten Menge Salzsäure wurden 4,7 cm³ n-HCl zugesetzt.

Tabelle 5.

Nr. der Dialyse	g MoO_3/50 cm³ der inneren Lösung	g MoO_3/50 cm³ der äußeren Lösung	Verhältnis der Mengen MoO_3 in der dialysierten Lösung und im Dialysat
1	0,310	0,0310	10
2	0,266	0,0210	12,66

Zu 150 cm³ von Molybdänsäure, die in der angegebenen Weise hergestellt war, wurden 4,7 cm³ n-NH_4OH zugesetzt.

Tabelle 6.

Nr. der Dialyse	g MoO_3/50 cm³ der inneren Lösung	g MoO_3/50 cm³ der äußeren Lösung	Verhältnis der Mengen MoO_3 in der dialysierten Lösung und im Dialysat
1	0,270	0,0350	7,7
2	0,220	0,0252	8,8

Diese Ergebnisse lassen erkennen, daß in Gegenwart von Alkali mehr Molybdänsäure diffundiert als in Gegenwart von Säure. ‘

Um zu zeigen, daß beträchtliche Mengen von Molybdänsäure in molekularer Form vorhanden sind, wurden einige Versuche mit Ultrafiltration ausgeführt. Ein kleines Filter, das in einen konischen Büchnertrichter paßte, wurde mit heißem Wasser gewaschen und dann feucht in eine Lösung von 4% Kollodium in Äther–Alkoholgemisch getaucht und das überschüssige Kollodium abgesaugt. Beim Verdampfen des Lösungsmittels erhielt man einen feinen Überzug von Kollodium. Diese Arbeitsweise wiederholte man dreimal und brachte dann das mit Kollodium bedeckte Filter auf den gelochten Boden des Trichters. Das Filter wurde an den Seiten durch eine Kollodiumlösung luftdicht gemacht. Die Ultrafiltration beschleunigte man durch eine Wasserpumpe. Das so hergestellte Ultrafilter konnte die Kolloidteilchen von Ferrihydroxydsol, das man aus Ferrichloridlösung und siedendem Wasser hergestellt hatte, abtrennen. Zu 500 cm³ einer Lösung von 10 g Ammoniummolybdat wurden 30,9 cm³ 1,5715 n-HCl zugesetzt, also eine äquivalente Menge. Etwa 50 cm³ der so hergestellten Molybdänsäurelösung wurden nach 2 Stunden der Ultrafiltration unterworfen und man fand beträchtliche Mengen von Molybdänsäure im Filtrat. Beim Beginn des Versuches wurden 2 Filter in der beschriebenen Weise mit Kollodium bedeckt und die Molybdänsäuremenge in den Filtraten von 2 Filtern bestimmt. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle enthalten.

Tabelle 7.

Ultrafilter Nr.	g MoO_3/100 cm³ des Filtrates
1	0,740
2	0,740

Die Zahlen beweisen, daß die Poren der verschiedenen Ultrafilter, die man in der angegebenen Weise hergestellt hat, praktisch dieselbe Größe besitzen. Man bewahrte die Molybdänsäure auf und bestimmte von Tag zu Tag den Molybdänsäuregehalt durch Ultrafiltration, wobei man die folgenden Ergebnisse erhielt:

Tabelle 8.

MoO_3 in 100 cm³ des Gemisches = 1,550 g.

Zeit in Stunden	g MoO_3 in 100 cm³ des Filtrates	g MoO_3 als Kolloid in 100 cm³ des Gemisches	MoO_3 als Kolloid in %
2	0,740	0,810	52,2
24	0,732	0,818	52,77
48	0,726	0,824	53,16
72	0,714	0,832	53,67
96	0,706	0,840	54,19
120	0,700	0,846	54,59

Der Einfluß einer Säure und einer Base auf die Polymerisation von Molybdänsäuresol wurde mit den folgenden Ergebnissen untersucht:

Tabelle 9.

5 cm³ 1,5715 n-HCl wurden zu 300 cm³ Molybdänsäure (wie vorher bereitet) zugesetzt. MoO_3 in 100 cm³ des Gemisches = 1,528 g.

Zeit in Stunden	g MoO_3 in 100 cm³ des Filtrates	g MoO_3 als Kolloid in 100 cm³ des Gemisches	MoO_3 als Kolloid in %
2	0,736	0,792	51,83
24	0,720	0,808	52,94
48	0,703	0,825	53,99
72	0,690	0,838	54,91

Tabelle 10.

5 cm³ 1,57 n-NH_4OH wurden zu 300 cm³ Molybdänsäure zugesetzt. Menge der MoO_3 in 100 cm³ des Gemisches = 1,528 g.

Zeit in Stunden	g MoO_3 in 100 cm³ des Filtrates	g MoO_3 als Kolloid in 100 cm³ des Gemisches	MoO_3 als Kolloid in %
4	0,766	0,762	49,86
24	0,760	0,768	50,25
48	0,752	0,776	50,78
72	0,746	0,782	51,18

Die Ergebnisse in den Tabellen 8, 9 und 10 zeigen, daß die Mengen der kolloidalen Molybdänsäure, die durch Ultrafiltration

nachweisbar sind, mit der Zeit wachsen. Man erkennt auch, daß durch Säure die Aggregation in höherem Maße wächst als in Gegenwart eines Alkalis.

Schulz und Jander[1]) haben aus Diffusionsversuchen mit Natriumwolframat, und Dumanski und Mitarbeiter[2]) aus solchen mit Natriumwolframat und -molybdat abgeleitet, daß bei Zusatz von Säuren verstärkte Polymerisation von Wolfram- und Molybdänsäure stattfindet.

Die Mengen der kolloiden Aggregate der Molybdänsäure in Lösungen verschiedener Konzentration wurden gleichfalls untersucht, wobei sich die folgenden Werte ergaben.

Tabelle 11.

Dem Ammoniummolybdat wurden äquivalente Mengen HCl zugesetzt.

	g MoO_3/100 cm³ der Lösung	g MoO_3 in 100 cm³ des Filtrates	g MoO_3 als Kolloid in 100 cm³ der Lösg.	% an Kolloid
2% Sol	1,55	0,740	0,810	52,2
1% Sol	0,775	0,508	0,267	34,4
½% Sol	0,3875	0,296	0,0915	23,9

Diese Tabelle zeigt, daß die Aggregation der Molybdänsäure kleiner wird bei zunehmender Verdünnung der Lösung.

Wir haben auch den Einfluß der Alterung auf die Änderung des Leitvermögens einer Molybdänsäure–Ammoniumchloridlösung untersucht, die hergestellt war aus äquivalenten Mengen Ammoniummolybdat und Chlorwasserstoffsäure. Die Ergebnisse findet man in der folgenden Tabelle.

Tabelle 12.

150 cm³ der Lösung enthielten 3 g Ammoniummolybdat und 150 cm³ 9,75 n-HCl.

Datum	Spez. Leitvermögen $\times 10^{-3}$ bei 30°
17. 12. 1928	13,29
19. 12. 1928	13,01
21. 12. 1928	12,89
23. 12. 1928	12,67
25. 12. 1928	12,36
27. 12. 1928	11,85

Die folgenden Zahlen wurden erhalten für die Änderung des spezifischen Leitvermögens einer dialysierten, von Ammoniumchlorid freien Molybdänsäurelösung beim Altern.

[1]) Schulz u. Jander, Z. anorg. u. allg. Chem. **162** (1927), 141.

[2]) Dumanski, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **58** (1926), 107, 326.

Tabelle 13.

Datum	Spez. Leitvermögen $\times 10^{-3}$ bei 30°
27. 12. 1928	1,719
31. 12. 1928	1,676
4. 1. 1929	1,660

Als man ein Gemisch von Ammoniumchlorid und Molybdänsäure 10 Stunden lang dialysiert hatte, erhielt man die folgenden Zahlen. Dies Dialysat enthält neben Ammoniumchlorid hauptsächlich Molybdänsäure in wahrer Lösung.

Tabelle 14.

MoO_3 in 100 cm³ des Dialysates = 0,068 g.

Datum	Spez. Leitvermögen $\times 10^{-3}$ bei 30°
19. 12. 1928	4,38
21. 12. 1928	4,34
23. 12. 1928	4,25
25. 12. 1928	4,19
27. 12. 1928	4,04

Die Tabellen 12, 13 und 14 zeigen, daß eine merkliche Abnahme des spezifischen Leitvermögens von Molybdänsäurelösungen beim Aufbewahren stattfindet. Wir sind der Meinung, daß diese Abnahme, welche den Beobachtungen an Vanadin-, Wolfram- und Antimonsäuresolen entspricht, durch Polymerisation der molekular gelösten Molybdänsäure beim Altern hervorgerufen wird.

Wir haben gezeigt, daß Sole von Kieselsäure, Vanadinsäure und Wolframsäure für die Koagulation durch Elektrolyte in Gegenwart einer Spur von Alkali sensibilisiert werden und wir haben darauf hingewiesen, daß dies deswegen der Fall ist, weil ein Teil dieser Säuren in molekularer Form auftritt. Die Stabilität dieser Kolloide wird bedingt durch die Adsorption des komplexen Anions der gelösten Säure. Bei Zusatz einiger Tropfen Alkali nimmt die Komplexität dieser Anionen ab und damit die Adsorption und die Stabilität. Es ist gezeigt worden, daß ein großer Bruchteil der Molybdänsäure in molekularer Form gelöst ist und erhebliche Neigung zur Polymerisation besitzt. Wir haben nun einige Koagulationsversuche mit frisch hergestellter Molybdänsäure in Gegenwart kleiner Mengen Ammoniak ausgeführt. Die p_H-Werte wurden mit einer Chinhydronelektrode bestimmt. Zur Koagulation kamen nur ein-

wertige Kationen zur Anwendung, da die zweiwertigen unlösliche Molybdate bilden. Folgendes sind die Ergebnisse.

Tabelle 15.

Konzentration des Sols = 15,50 g MoO_3/Liter.
Für jeden Versuch wurden 3 cm³ angewendet. Gesamtvolumen 5 cm³;
Beobachtungsdauer 30 Minuten.
Zur Koagulation erforderliche Elektrolytmenge

n/2-NH_4OH-Zusatz in cm³	4,65 n-LiCl	3 n-NaCl cm³	3 n-KCl cm³	n-NH_4Cl cm³	n/6-RbCl cm³	p_H-Wert
0,0	0,6 g fest	1,7	0,55	1,0	0,7	1,873
0,04	0,55 g fest	1,65	0,50	0,9	0,65	2,012
0,08	0,5 g	1,60	0,45	0,8	0,6	2,169
0,10	0,48 g	1,55	0,40	0,7	0,55	2,237
0,12	0,45 g	1,50	0,35	0,65	0,50	2,324
0,16	2 cm³	1,45	0,30	0,60	0,45	2,532
0,20	0,5 g fest	2,00	0,80	0,90	0,80	2,740
0,24	0,7 g fest	2,00	1,8	1,30	1,8	3,082
0,28	>0,7 g	>2,00	1,0 g fest	1,9	>2	3,608
0,32	>0,7 g	>2,00	>1,5 g fest	1,3 2-n	>2	4,039
0,36	>1,0 g	>1,0 g fest	>2 g fest	>2 2-n	>2	4,28

Eine Betrachtung dieser Tabelle zeigt, daß die Koagulation der Molybdänsäure durch die ersten Tropfen Ammoniumhydroxyd merklich sensibilisiert wird, während größere Mengen die Koagulation unterdrücken. Das Koagulationsvermögen der einwertigen Ionen nimmt in der folgenden Reihe ab: $Rb^{\cdot} > NH_4^{\cdot} > K^{\cdot} > Na^{\cdot} > Li^{\cdot}$. Dieselbe Reihe ist auch für verschiedene andere negativ geladene Sole festgestellt worden.

Wir haben gefunden, daß Molybdänsäure in starker Verdünnung sehr stabil ist und nicht leicht durch Elektrolyte koaguliert wird, wie sich aus der folgenden Tabelle ergibt.

Tabelle 16.

Die ursprüngliche Lösung mit 15,50 g MoO_3 im Liter wurde dreifach verdünnt.

Elektrolyte	Zur Koagulation erforderliche Menge
LiCl	Gesättigte Lösung
NaCl	„
KCl	2 cm³ der gesättigten Lösung
NH_4Cl, 4-n	1,5 „ „ „ „
RbCl, n/6	1,5 „ „ „ „

Man sieht also, daß das Sol beim Verdünnen sehr stabil ist. In einer früheren Mitteilung haben wir gezeigt, daß die Stabilität eines Sols gegen Koagulation durch Elektrolyte von der Adsorption ähnlich geladener Ionen bedingt wird. Wir haben jedoch gefunden, daß ein Sol von Benzopurpurin nicht fähig ist, ähnlich geladene Ionen

merklich zu adsorbieren, sondern bei der Verdünnung stabil wird, und wir konnten zeigen, daß diese Erscheinung deswegen eintritt, weil die Kolloidteilchen bei der Verdünnung kleiner werden. Da, wie oben gezeigt wurde, die Menge der kolloiden Molybdänsäure, die durch Ultrafiltration abgetrennt werden kann, merklich mit der Verdünnung abnimmt, so sind wir der Meinung, daß eine konzentrierte Lösung größere Mengen im Kolloidzustand enthält, und daß diese Teilchen bei der Verdünnung kleiner und molekelähnlicher werden. In einer neueren Arbeit haben Fürth und Ullmann[1]) gezeigt, daß die Größe der Kolloidteilchen von Neutralrot und Trypanrot mit der Verdünnung abnimmt und daß sich bei unendlicher Verdünnung der Radius der Kolloidteilchen den molekularen Abmessungen nähert.

Biltz und Vegesack[2]), sowie Bayliss[3]) zeigten, daß das Verhältnis des osmotischen Druckes zur Konzentration bei dialysiertem Kongorot mit der Verdünnung wächst. Ähnliche Ergebnisse erhielten Moore und Parker[4]) bei Natriumoleat, und Reid[5]) bei kristallisiertem Hämoglobin. Diese Ergebnisse lassen sich erklären unter dem Gesichtspunkte, daß bei der Verdünnung diese Stoffe vom kolloiden in den molekularen Zustand übergehen. Andererseits nimmt das Verhältnis des osmotischen Druckes zur Konzentration bei Solen von Ferrihydroxyd, Thoriumhydroxyd usw. bei der Verdünnung ab [vgl. Duclaux][6]) und wir konnten hier zeigen, daß diese Sole bei der Verdünnung nicht stabilisiert werden. Es spricht also mancherlei für die Ansicht, daß Benzopurpurin, Kongorot, Molybdänsäure und ähnliche Stoffe bei der Verdünnung zerfallen. Die hier erhaltenen Ergebnisse stützen frühere Schlüsse über das Benzopurpurinsol und sind nicht in Übereinstimmung mit den Anschauungen von Weigner und Marshall.[7])

Zusammenfassung.

1. Aus unseren Versuchen über die Dialyse und Ultrafiltration einer Molybdänsäurelösung (aus Ammoniummolybdat und Chlorwasserstoff) lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

[1]) Fürth u. Ullmann, Koll.-Ztschr. **41** (1927), 304.
[2]) Biltz u. Vegesack, Z. phys. Chem. **68** (1909), 357; **73** (1910), 481.
[3]) Bayliss, Proc. Roy. Soc. **81** (1909), 269; Koll.-Ztschr. **6** (1910), 23.
[4]) Moore u. Parker, Am. Journ. Physiol. **1** (1902), 261.
[5]) Reid, Journ. of Physiol. **2** (1906), 34.
[6]) Duclaux, Koll.-Ztschr. **3** (1908), 126.
[7]) Weigner u. Marshall, Z. phys. Chem. **140** (1929), 55.

a) Frisch hergestellte Molybdänsäurelösung enthält beträchtliche Mengen des gelösten Stoffes im Molekularzustand. 1,550 g Molybdänsäure in 100 cm^3 Lösung enthielten 47,8% molekular gelöst, so daß sie nicht durch ein Ultrafilter zurückgehalten wurden.

b) Die Menge der molekular gelösten Molybdänsäure nimmt mit der Zeit ab.

c) Ein Zusatz von Säure vermehrt die Menge der kolloiden Molybdänsäure, während ein Zusatz von Alkali sie vermindert.

2. Das spezifische Leitvermögen der Molybdänsäure nimmt beim Altern ab, weil die molekular gelöste Säure sich allmählich polymerisiert.

3. Bei der Koagulation von Molybdänsol mit einwertigen Kationen zeigte sich die folgende Reihe des Koagulationsvermögens: $Rb^{\cdot} > NH_4^{\cdot} > K^{\cdot} > Na^{\cdot} > Li^{\cdot}$.

4. Spuren von Alkali, wie NH_4OH, sensibilisieren das Sol für die Koagulation durch einwertige Kationen, während größere Mengen von NH_4OH das Sol stabilisieren. Wir sind der Meinung, daß dies dadurch bedingt wird, daß eine Säure die Polymerisation der molekular gelösten Molybdänsäure vermehrt, während ein Alkali sie vermindert.

5. Beim Verdünnen wird Molybdänsäurelösung sehr stabil gegen Koagulation durch Elektrolyte. Wir sind der Meinung, daß die Kolloidteilchen der Molybdänsäure sich verkleinern und schließlich molekulare Größe erreichen.

6. Durch Ultrafiltration ist gezeigt worden, daß die prozentische Menge des Kolloids in Molybdänsäurelösung mit der Verdünnung abnimmt.

7. Wir sind der Meinung, daß die Zunahme des Verhältnisses des osmotischen Druckes zur Konzentration bei Kongorot, Natriumoleat, Hämoglobin usw. mit der Verdünnung auf die Zerteilung der Kolloidteilchen zurückzuführen ist.

Allahabad (*Indien*), *University of Allahabad, Chemical Laboratories, 24. April 1929.*

Bei der Redaktion eingegangen am 13. Mai 1929.

Über neue Salze des komplexen Chrom(3)hexaharnstoffkations.

Von Ernst Wilke-Dörfurt und Karl Niederer.

Das komplexe Chrom(3)hexaharnstoffkation fällt auf durch eine große Mannigfaltigkeit seiner Salzbildungsreaktionen. Es erschien wünschenswert, die Zahl der bereits bekannten Salze dieses Kations planmäßig zu ergänzen, um die Gesamtheit der Verbindungen dieses zwischen dem Metallhexammin- und dem Metallhexaantipyrin-[1]) und in unverkennbarer Beziehung zum Hexaquokomplex stehenden Kations für Studien über die Systematik der heteropolaren Verbindungen bereitzustellen. Dabei schien es notwendig, auf die Löslichkeiten, auf Beziehungen der Isomorphie und auf kristalloptische Eigenschaften zu achten.

1882 entdeckte Sell, als er Chromylchlorid auf Harnstoff einwirken ließ, das Chrom(3)hexaharnstoffchloridbichromat. Aus dessen Umsetzungsreaktionen erhielt er weitere Glieder der Reihe der Chromihexaharnstoffsalze und fügte ihr 1889 weitere an. Später (1902) hat sich A. Werner für diese Salze interessiert. Er erkannte ihre große Ähnlichkeit mit den Hexaquosalzen. Sie beruht nach ihm darauf, daß eine Nebenvalenzbetätigung des Sauerstoffs, in den Hexaquosalzen des Wassers, in den Hexaharnstoffsalzen der Carbonylgruppe, den Komplex zustande kommen läßt. Er fand weitere Salze dieses Kations. Den grundsätzlich wichtigen, Werner's Anschauung experimentell bestätigenden Versuch, ein Chrom(3)hexaquosalz in ein Hexaharnstoffsalz direkt überzuführen, machte 1903 Pfeiffer[2]), indem er eine Hexaquochromichloridlösung mit der für 6 Mol berechneten Menge Harnstoff eindampfte und so Chrom(3)hexaharnstoffchlorid bereitete. Damit wies er zugleich einen gegen Sell's schwierigen Umweg über das Chromylchlorid sehr wesentlich abgekürzten direkten Weg zur Gewinnung des Chrom(3)hexaharnstoffkomplexes. Weitere, vereinzelte Salze des Chrom(3)hexaharnstoffkations haben dann auch noch Barbieri, Julius Meyer und Speich und Wilke-Dörfurt und Balz beschrieben.

---

[1]) Wilke-Dörfurt u. Schliephake, Z. anorg. u. allg. Chem. **170** (1928), 129.
[2]) Pfeiffer, Ber. **36** (1903), 1926.

Insgesamt waren folgende Salze des Chrom(3)hexaharnstoffkations bekannt. In den Formeln: Ha = OCN_2H_4.

W. J. Sell[1]):

Bichromat (Trihydrat)	$[Cr(Ha)_6]_2(Cr_2O_7)_3 \cdot 3\,H_2O$,
Hexachloroplateat	$[Cr(Ha)_6]_2[PtCl_6]_3 \cdot 3\,H_2O$,
Chlorid	$[Cr(Ha)_6]Cl_3 \cdot 3\,H_2O$,
Sulfat	$[Cr(Ha)_6]_2(SO_4)_3 \cdot 10\,H_2O$,
Nitrat	$[Cr(Ha)_6](NO_3)_3$.

W. J. Sell[2]) und W. J. Lewis:

Chloridbichromat	$[Cr(Ha)_6]\overset{Cl}{Cr_2O_7} \cdot 2\,H_2O$,
Chloriddichlorochromat	$[Cr(Ha)_6]\overset{Cl}{(CrO_3Cl)_2} \cdot 3\,H_2O$,
Chromat	$[Cr(Ha)_6]_2(CrO_4)_3 \cdot 4\,H_2O$,
Bromid	$[Cr(Ha)_6]Br_3 \cdot 3\,H_2O$,
Jodid	$[Cr(Ha)_6]J_3$,
Ferricyanid	$[Cr(Ha)_6][Fe(CN)_6] \cdot 4\,H_2O$,
Ferrocyanid	$[Cr(Ha)_6]_4[Fe(CN)_6]_3 \cdot 17\,H_2O$,
Pikrat	$[Cr(Ha)_6][C_6H_2(NO_2)_3O]_3 \cdot 4\,H_2O$,
Perjodid	$[Cr(Ha)_6]J_3 \cdot 3\,J_2$ (2 Modifikationen),
Perjodidsulfat	$[Cr(Ha)_6]^{J \cdot J_2}_{SO_4}$,
Perjodidcarbonat (2 Modifikationen mit verschiedenem Jodgehalt)	$[Co(Ha)_6]^{J \cdot J}_{CO_3}$ und $[Cr(Ha)_6]^{J \cdot J_2}_{CO_3}$,
Perbromid	$[Cr(Ha)_6]Br_3 \cdot 3\,Br_2$,
Perbromidsulfat	$[Cr(Ha)_6]^{Br \cdot Br_2}_{SO_4}$,
Doppelsalz von Chlorid und Mercurichlorid	$[Cr(Ha)_6]Cl_3 \cdot 3HgCl_2$,
Doppelsalz von Oxalat und Chromioxalat	$[Cr(Ha)_6]_2(C_2O_4)_3 \cdot Cr_2(C_2O_4)_3 \cdot 4\,H_2O$, $[Cr(Ha)_6]_2(C_2O_4)_3 \cdot Cr_2(C_2O_4)_3 \cdot 29\,H_2O$.

A. Werner[3]) und Kalkmann:

Chloridsulfat	$[Cr(Ha)_6]^{Cl}_{SO_4} \cdot 2\,H_2O$,
Bisulfatsulfat	$[Cr(Ha)_6]^{HSO_4}_{SO_4} \cdot 3\,H_2O$,
Polysulfid	$[Cr(Ha)_6]S_6$
Rhodanid	$[Cr(Ha_6)](SCN)_3$

[1]) Sell, Proc. Roy. Soc. London **33** (1882), 267.
[2]) Sell u. Lewis, Proc. Roy. Soc. **45** (1889), 321.
[3]) Werner u. Kalkmann, Lieb. Ann. **322** (1902), 296.

Nitrit $[Cr(Ha)_6](NO_2)_3$,
Cyanid $[Cr(Ha)_6](CN)_3$,
Permanganat $[Cr(Ha)_6](MnO_4)_3$,
Hexathiocyanatochromiat $[Cr(Ha)_6][Cr(SCN)_6]$,
Hexacyanochromiat $[Cr(Ha)_6][Cr(CN)_6] \cdot 2{,}5\ H_2O \cdot 5{,}5\ H_2O$,
Chloriddiamminotetranitritokobaltiat

$$[Cr(Ha)_6]^{Cl}_{[Co(NH_3)_2(NO_2)_4]} \cdot 3\ H_2O,$$

Diamminotetranitritokobaltiat

$$[Cr(Ha)_6][Co(NH_3)_2(NO_2)_4]_3 \cdot 3\ H_2O.$$

G. A. Barbieri: Perchlorat [1]) $[Cr(Ha)_6](ClO_4)_3$, Persulfat [2]) $[Cr(Ha)_6]_2(S_2O_8)_3$.

Jul. Meyer[3]) und L. Speich: Selenat $[Cr(Ha)_6]_2(SeO_4)_3$.

E. Wilke-Dörfurt und G. Balz[4]): Borfluorid $[Cr(Ha)_6](BF_4)_3$.

E. Wilke-Dörfurt und A. Weinhardt[5]): Fluorsulfonat $[Cr(Ha)_6](SO_3F)_3$.

Von den Verbindungstypen in dieser Zusammenstellung sind bemerkenswert das Perjodid und Perbromid, $[Cr(Ha)_6]J_9$ und $[Cr(Ha)_6]Br_9$ und das Polysulfid $[Cr(Ha)_6]S_6$. In ihnen ähnelt das Chrom(3)hexaharnstoffkation den schweren Alkalimetallen. Auch bei ihnen trifft man Polyhalogenide und -sulfide an. Für die Alkalipolysulfide ist von W. Biltz gezeigt, wie mit wachsendem Atomgewicht bzw. -volumen, schrittweise die Fähigkeit des Alkalimetalls zunimmt, eine stabile Verbindung $Me^I_2S_6$ einzugehen: ein Hexasulfid des Kaliums (wie auch der noch niedrigeren Alkalien) ist nicht gewonnen worden, und man kann einzig in Beobachtungen F. W. Küster's[6]) über die Löslichkeit von Schwefel in Natronlauge, die bei bestimmten Konzentrationen höhere Werte gibt, als 5 Atomen Schwefel entspricht, eine Andeutung der Existenz eines Hexasulfids sehen. Die Hexasulfide von Rb und Cs existieren, Rubidiumhexasulfid erleidet Zerfall beim Schmelzpunkt und erst Cäsiumhexasulfid schmilzt unzersetzt.[7]) Ebenso kennt man ein Cäsiumpentajodid, während ein Kaliumpentajodid nicht existiert. Mit den Ionen der schweren

[1]) Barbieri, Atti R. Accad. Lincei Rom [5] **22** (1913), 867.
[2]) Barbieri, Atti R. Accad. Lincei Rom [5] **24** (1915), 916.
[3]) Z. anorg. u. allg. Chem. **118** (1921), 1.
[4]) Wilke-Dörfurt u. Balz, Z. anorg. u. allg. Chem. **159** (1927), 213.
[5]) Wilke-Dörfurt u. Weinhardt, Unveröffentlichte Versuche; A. Weinhardt, Diss. Stuttgart 1926, Manuskr.
[6]) F. W. Küster, Verh. d. Vers. D. Naturforscher und Ärzte **1901**, 121; Chem. Zbl. **1902**, II, 925.
[7]) W. Biltz u. E. Wilke-Dörfurt, Ber. **38** (1905), 123; Z. anorg. Chem. **48** (1906), 297; **50** (1906), 67.

Alkalimetalle verbindet das Chromihexaharnstoffion auch noch die geringe Löslichkeit des Perchlorats, Borfluorids und Silicofluorids. Andererseits weist die Schwerlöslichkeit des Ferro- und des Ferricyanids und des Pikrats auf andere bemerkenswerte Beziehungen dieses Kations hin. Charakteristisch erscheint auch unter den bisher bekannten Verbindungstypen die große Zahl gemischt-anioniger Salze zu sein. Besonders diesen haben wir unsere Aufmerksamkeit gewidmet.

Wir haben eine Anzahl Salze des Hexaharnstoffchromikations neu dargestellt und beschrieben.

Allgemein kann nunmehr über die Gesamtheit der Chrom(3)hexaharnstoffsalze folgendes gesagt werden: Sie sind meist blaugrün gefärbt. Die Farbe des grünen Hexaharnstoffchromikations überwiegt in den meisten Verbindungen, sogar gegenüber dem so stark roten Bichromatanion und dem gelben Pikrinsäureanion. Die Bichromate sind olivfarben und das Pikrat ist gelbgrün. Nur das Permanganatanion setzt sich völlig und das des Hexanitritokobaltiats weitgehend mit seiner Eigenfarbe in den Salzen durch: das Permanganat und gemischt-anionige Permanganate sind violett gefärbt, das genannte Kobaltiat ist grünstichig gelb. Rein gelb ist das flaviansaure Salz.

Die meisten der von uns auf ihre kristalloptischen Eigenschaften[1]) hin untersuchten Salze zeigten parallele Auslöschung, auch das Ferrocyanid, während Ferri-, Kobalti- und Manganicyanid schief löschen. Eine große Anzahl der Hexaharnstoffchromisalze ist stark dichroitisch, in der Ebene der Hauptachse blau, in Richtung der Nebenachsen grün. Es rührt davon der starke blaustichige Farbton einiger der Salze her. Die Stärke des Dichroismus ist sehr unterschiedlich. Stark dichroitisch sind Nitrat, Jodid, Perchlorat, Borfluorid, Fluorsulfonat, Persulfat, Chloridsilicofluorid[2]), Thiosulfat und die Sulfate mit gemischtem Anion. Die Bichromate sind schwächer dichroitisch von Grün nach Gelbgrün. Schwach oder nicht erkennbar dichroitisch sind Chlorid, Bromid, Nitrit, Bisulfatsulfat, Silicofluorid und die Salze mit cyanhaltigem Anion.

Der Kristallwassergehalt der Salze wechselt stark. Wasserfrei sind z. B. Nitrat, Nitrit, Chlorat, Jodid, Perchlorat, Borfluorid, Per-

[1]) Bei diesen Untersuchungen unterstützte uns in der ihm eigenen, hilfsbereiten und freundlichen Art der leider inzwischen verstorbene Assistent am geolog.-mineralog. Institut d. Technischen Hochschule Stuttgart Herr. Priv.-Doz. Dr. Volrath.

[2]) Gewonnen in noch nicht veröffentlichten Versuchen von E. Wilke-Dörfurt und Thaler.

manganat, Fluorsulfonat, ferner Bichromat, Persulfat und Perchlorat- und Tetraborfluoridbichromat. Die übrigen kristallisieren als Hydrate. Bei einigen trifft man auf einfache ganze Zahlen für die Anzahl der Mole Kristallwasser, bei anderen dagegen auf gebrochene. Vielfach sind die experimentellen Schwierigkeiten der Wasserbestimmung in diesen Salzen sehr groß, weil bei beginnender Zersetzung, durch Reaktion der Komponenten und Zerfallsprodukte miteinander, Wasser entstehen oder verschwinden kann, so daß zuweilen den ermittelten, auf gebrochene Molzahlen hinführenden Wasserwerten nur geringe Genauigkeit zugesprochen werden konnte und naheliegende ganze Zahlen für die Formulierung eines Salzes größere Wahrscheinlichkeit gehabt hätten. Wenn sich jedoch die Analysenzahlen anderer Bestandteile des Salzes den Werten für den Wassergehalt zwanglos anschlossen, haben wir uns für berechtigt gehalten, den Stoff auch mit Bruchmolekülen Wasser zu formulieren. Dabei bestärkten uns die Befunde an anderen wohlbekannten Salzhydraten, die zweifelsfrei Abweichungen von ganzzahligen Hydraten darstellen.[1])

Wenn auch einige an der Luft leicht verwittern und Temperaturen über 100° von ihnen allgemein nicht ertragen werden, sind in trockenem Zustande die Chromihexaharnstoffsalze doch ziemlich haltbar. In ihren wäßrigen Lösungen zerstört Erhitzen bis zum Sieden, ferner Zusatz von starken Säuren oder Basen den Komplex. Essigsäure, Oxalsäure, Weinsäure, Aminoessigsäure und z. B. auch Glykokoll wandeln ihn in andere Komplexe um. Alkali macht vorübergehend die in reinem Zustande nicht isolierbare Base $[Cr(Ha)_6](OH)_3$ frei. Verdünntes Ammoniak fällt in der Hitze Chrom(3)hydroxyd.

Was die Löslichkeiten der Salze in Wasser anbelangt, so steigen sie mit der Temperatur steil an. Mit einigermaßen erträglichen Fehlern ist sie nur bei niedrigeren Temperaturen bestimmbar. Aber auch viele der von uns für 20° ermittelten Zahlenwerte haben, weil noch vor Einstellung des Lösungsgleichgewichtes bereits eine Zersetzung begann, nur den Rang von Größenordnungszahlen. Wir verfuhren so, daß wir die übersättigten Lösungen im Thermostaten bei 20° mechanisch 5 Stunden lang schüttelten, dann ein bestimmtes Lösungsvolumen herausfiltrierten und nach Abdampfen und Verglühen aus dem Gewicht des Rückstandes die aufgelöste Salzmenge errechneten. Ob bei so notgedrungen primitiver Methodik die Mes-

[1]) Über einen Versuch der Erklärung solch „scheinbar willkürlicher" Zahlenverhältnisse vgl. W. Krings, Z. anorg. u. allg. Chem. **181** (1929), 298.

sung der Löslichkeit überhaupt einen Zweck hatte, könnte zweifelhaft sein. Es schien uns jedoch im Rahmen unserer Untersuchung zum mindesten die größenordnungsmäßige Kenntnis der Wasserlöslichkeit vonnöten zu sein.

Von einigen der untersuchten Salze haben wir auch die Dichte bestimmt.

Die analytische Charakterisierung der untersuchten Stoffe geschah nach den üblichen Methoden; Stickstoffbestimmungen wurden mikroanalytisch nach PREGL ausgeführt.[1])

Im nachstehenden ergänzen wir zuerst die Beschreibung einiger schon bekannter Salze dieser Reihe und führen dann die von uns neu gewonnenen Hexaharnstoffchromisalze auf.

1. Ergänzende Untersuchung bereits beschriebener Chrom(3)hexaharnstoffsalze.

Chlorid: Zur Verfügung standen die bequeme Darstellungsmethode PFEIFFER's, vgl. oben, und eine ebenfalls handliche von JULIUS MEYER.[2]) Man kann die Bereitung dieses Salzes, dessen wäßrige Lösung wir zur Gewinnung der übrigen Salze häufig benutzt haben (wir nennen sie in der folgenden Darstellung schlechthin die Chloridlösung), noch einfacher und bezüglich der Ausbeute günstiger gestalten, wenn man das grüne krist. Chromichlorid in seinem „Kristallwasser" schmilzt, mit ein paar Tropfen verdünnter Salzsäure versetzt, dann reichlich mehr als die berechnete Menge Harnstoff zugibt und nun auf dem Wasserbade so lange eindampft, bis Rückstandskrusten auf der Oberfläche entstanden sind. Nimmt man den erkalteten Rückstand sodann mit Wasser von 50° auf, so scheidet sich aus der rasch filtrierten Lösung beim Erkalten das Chrom(3)hexaharnstoffchlorid in guter Ausbeute und hoher Reinheit aus. — Das Salz ist schwach dichroitisch; parallel zur b-Achse sind die Kristalle heller als parallel zur c-Achse. Löslichkeit in Wasser 0,2 Mol/Liter bei 20°.

Bromid: Schwach dichroitisch. Löslichkeit 0,2 Mol/Liter bei 20°.

Jodid: Stark dichroitisch. Löslichkeit 0,075 Mol/Liter bei 20°.

Nitrit: Das Salz zeigt parallele Auslöschung. Dichroismus konnte nicht festgestellt werden. Löslichkeit in Wasser 0,16 Mol/Liter

---

[1]) Die in der vorliegenden Arbeit fortgelassenen Einzeldaten der analytischen Messungen sowie Angaben über die im besonderen Fall benutzte Bestimmungs- und Wägungsform finden sich in der Dissertation KARL NIEDERER. Stuttgart 1929.

[2]) JULIUS MEYER u. SPEICH, Z. anorg. u. allg. Chem. **118** (1921), 20.

bei 20°. Wenig löslich in Alkohol, unlöslich in Äther, Chloroform und Benzol. Beim Erhitzen auf 80° tritt Zersetzung ein. Es entsteht ein weißes Sublimat, während die Kristalle zu einer gelbgrünen Masse zerfließen. WERNER und KALKMANN (l. c.) haben versucht, in den Komplex an Stelle von Harnstoff Nitrit einzuführen. Ein solcher Abbau gelang ihnen nicht, obwohl die grüne Farbe der Chloridlösung bei Zusatz von viel K-Nitrit und Erwärmen in Violett umschlägt, was auf eine tiefgreifende Veränderung des Komplexes hinweist. Es gelang uns, aus der Lösung in allerdings sehr schlechter Ausbeute, einen violett gefärbten Stoff zu erhalten, der kein Chlor enthielt, wohl aber auf Zusatz von Essigsäure und Jodkalium Stärkelösung intensiv bläute, sich also als Nitrit erwies. Er bestand aus gut ausgebildeten Rhomboedern, die grünviolett dichroitisch waren. Die Analyse ergab das Atomverhältnis $Cr : N = 1 : 9$, d. h. $Cr : OCN_2H_4 : NO_2 = 1 : 3 : 3$. Wir halten den Stoff für ein Triharnstofftrinitritochrom $[Cr(OCN_2H_4)_3(NO_2)_3]$. Eine Leitfähigkeitsbestimmung, die geeignet gewesen wäre, diese Anschauung zu erhärten, ließ sich wegen der sehr geringen Löslichkeit des Körpers: $< 0{,}0004$ Mol/Liter bei 20° nicht ausführen.

Für $[Cr(OCN_2H_4)_3(NO_2)_3]$

Berechnet:	Cr 14,06%	N 34,06%
Gefunden:	„ 14,29 „	„ 34,2 „

Nitrat: Dieses Salz nach SELL (l. c.) durch Umsetzung der Chloridlösung mit Ag-Nitrat zu bereiten, ist umständlich und unnötig. Es scheidet sich, wie wir fanden, auf Zusatz einiger Tropfen konz. HNO_3 zur gesättigten Chloridlösung in bis zu 5 cm langen, feinen, moosgrünen Nadeln aus. Ein Überschuß von Salpetersäure kann zur Zersetzung des Chlorids und zur Bildung von Harnstoffnitrat führen. Das Nitrat ist sehr stark dichroitisch und zeigt parallele Auslöschung. Löslichkeit: 0,1 Mol/Liter bei 20°. $d_4^{25} = 1{,}653$, Molvol. 362.[1])

Perchlorat: Löslichkeit in Wasser: 0,006 Mol/Liter bei 20°, wenig löslich in Alkohol. $d_4^{25} = 1{,}767$, Molvol. 402.[1])

Persulfat: Die großen dunkelgrünen Kristallnadeln wandeln sich in der sehr bald stark sauer reagierenden Mutterlauge rasch in hellgrüne, gut ausgebildete Prismen um. Dieselbe Umwandlung erleidet zuvor isoliertes Persulfat, wenn man es mit verdünnter Schwefel-

[1]) Die Dichtebestimmung verdanken wir Herrn Dipl.-Ing. E. MERKLE, Über die benützte Methode vgl. Z. anorg. u. allg. Chem. 183 (1929), 301.

säure überschichtet. Die Analyse des Umwandlungsproduktes zeigt, daß es sich um das Bisulfatsulfat handelt.

Für $[Cr(OCN_2H_4)_6]SO_4HSO_4 \cdot 3H_2O$

Berechnet: Cr 7,89 % SO_4 29,14 %
Gefunden: „ 8,06 „ „ 28,91 „

Chloridsulfat: Die moosgrünen, parallel löschenden Nadeln sind sehr stark dichroitisch. Werner und Kalkmann (l. c.) fanden beim Erhitzen des lufttrockenen Salzes auf 95° 2 Mole Kristallwasser. Wir stellten fest, daß bei 1stündigem Erwärmen bei 90° 1 Mol Wasser und erst bei höherer Temperatur das zweite abgegeben wird. Die Temperatur von 95° für die Wasserbestimmung scheint uns wegen der Gefahr beginnender Zersetzung zu hoch. — Löslichkeit in Wasser 0,048 Mol/Liter bei 20°. Unlöslich in organischen Lösungsmitteln.

Bisulfat: Das Salz entsteht auch aus Persulfat bei Gegenwart von Schwefelsäure (vgl. oben).

Borfluorid: Dieses Borfluorid ist, wie wir untersucht haben, isomorph mit dem entsprechenden Eisen(3)hexaharnstoffborfluorid.[1]) Es löst sich zu 0,005 Mol/Liter bei 20°. Die wäßrige Lösung färbt sich, wie diejenige des Chlorids, auf Zusatz von konz. Ammoniak rosa, und es entsteht nur eine geringfügige Fällung von Chromhydroxyd. Es wird vermutlich in beiden Fällen Harnstoff aus dem Komplex durch Ammin herausgedrängt. $d_4^{25} = 1{,}724$, Molvol. 393.

Trichloromercuroat: Die von Sell und Lewis (l. c.) als Doppelsalz von Chlorid und Mercurichlorid beschriebene Verbindung halten wir für ein Salz des komplexen Anions $HgCl_3'$. In einem Überführungsgefäß reicherte sich Quecksilber im Anolyten an. Je 20 cm³ Anolyt und Katolyt ergaben 0,0396 und 0,0362 g HgS. An der Kathode schied sich unter lebhafter Gasentwicklung Chromihydroxyd ab. — Löslichkeit 0,0043 Mol/Liter bei 20°.

Ferricyanid: Durch direktes Sonnenlicht werden die blaßgrünen Kristalle sofort und unter einer Quecksilberdampflampe nach einiger Zeit rotbraun gefärbt. Das Salz ist nicht dichroitisch und zeigt schiefe Auslöschung. Löslichkeit: 0,001 Mol/Liter bei 20°, unlöslich in organischen Lösungsmitteln.

Ferrocyanid: Es ist unbeständiger als das Ferricyanid. Die Auslöschung ist parallel. Seine Entdecker Sell und Lewis (l. c.)

[1]) Von uns dargestellt in Versuchen, die in anderem Zusammenhang später veröffentlicht werden sollen. Über vorläufige Ergebnisse eines Vergleichs zwischen den Salzen des Cr(3)- und des Fe(3)-Hexaharnstoffkomplexes berichtet anhangsweise Karl Niederer in seiner Dissertation, Stuttgart 1929.

gaben es mit 17 Mol Kristallwasser an. Wenn wir auch bei der Nachprüfung an einem nach ihrer Vorschrift hergestellten Salz in einem Falle beim Erwärmen der Probe auf 40° im Vakuum über Phosphorpentoxyd Gewichtskonstanz und einen -verlust feststellen, der 17 Mol Wasser entspricht, so glauben wir doch auf Grund der Ergebnisse anderer gleichgerichteter Versuche und angesichts der Schwierigkeiten einer genauen Wasserbestimmung in derartigen Substanzen nicht, dieses auffällige Zahlenverhältnis zweifelsfrei bestätigt zu haben. — Löslichkeit in Wasser: 0,0002 Mol/Liter, unlöslich in organischen Lösungsmitteln.

Pikrat: Die feinen, gelbgrünen Nadeln löschen parallel und ließen uns keinen Dichroismus erkennen. Beim Erhitzen auf 100° geben die Kristalle ihr Wasser ab und ändern ihren grünen Farbton. Durch Wiederaufnahme von Wasser an feuchter Luft erscheint die ursprüngliche Farbe wieder. Löslichkeit: 10 cm^3 der bei 20° gesättigten, ganz schwach gelb gefärbten Lösung ergaben beim Eindampfen und Verglühen keinen wägbaren Rückstand. Die Löslichkeit ist also $< 0{,}0001$ Mol/Liter. In Alkohol ist es wenig, in Äther, Benzol und Chloroform nicht löslich.

2. Neue Chrom(3)hexaharnstoffsalze.

Chrom(3)hexaharnstoffchlorat, $[Cr(OCN_2H_4)_6](ClO_3)_3$.

Die Darstellung des Chlorats gelang leicht aus der Chloridlösung mit Hilfe von Natriumchlorat. Die warm gesättigten Lösungen beider Salze wurden zusammengegeben und rasch gekühlt. Dabei schieden sich grüne, leicht gelbstichige Nadeln ab. Verlangsamte man das Entstehen durch Fortlassen der Kühlung, so entstanden große Büschel gut ausgebildeter Prismen. Es ist nicht leicht, die Bedingungen für die Kristallisation des Salzes richtig zu treffen. Die Lösung zersetzt sich leicht, was durch das Auftreten des Geruches nach Chlordioxyd angezeigt wird. Das Chlorat ist wesentlich heller als das Chlorid. Die Kristalle zeigen parallele Auslöschung. Von Chlorid und Perchlorat ist es unterschieden durch das Fehlen von Dichroismus und dadurch, daß es kein Kristallwasser enthält. Die Kristalle verpuffen beim Erhitzen unter Feuererscheinung — Löslichkeit in Wasser 0,15 Mol/Liter bei 20°; in Alkohol wenig, in Äther, Chloroform und Benzol nicht löslich.

Für $[Cr(OCN_2H_4)_6](ClO_3)_3$

Berechnet:	Cr 7,85%		Cl 16,05%	
Gefunden:	„ 7,77 „		„ 16,14 „	15,84%

Chrom(3)hexaharnstoffthiosulfat, $[Cr(OCN_2H_4)_6]_2(S_2O_3)_3 \cdot 3H_2O$.

Beim Vermischen der warm gesättigten Lösungen von Chrom(3)-hexaharnstoffchlorid und Natriumthiosulfat entsteht sogleich das Thiosulfat in moosgrünen, sehr stark dichroitischen, parallel löschenden Nadeln. Außerdem erscheint, besonders bei erhöhter Temperatur, fein verteilter Schwefel, der mit Schwefelkohlenstoff, Alkohol und Äther leicht aus dem Salz entfernt werden kann. Das Salz enthält 3 Mol Kristallwasser. Löslichkeit 0,006 Mol/Liter bei 20°; unlöslich in organischen Lösungsmitteln.

Für $[Cr(OCN_2H_4)_6]_2(S_2O_3)_3 \cdot 3H_2O$

Berechnet:	H_2O	4,44%	Cr	8,56%	S_2O_3 27,68%
Gefunden:	„	4,48 „	„	8,46 „	„ 27,62 „

Chrom(3)hexaharnstoffbichromat, $[Cr(OCN_2H_4)_6]_2(Cr_2O_7)_3$.

Sell (l. c.) beschrieb ein Trihydrat des Bichromats. Wir erhielten auf drei verschiedenen Wegen das wasserfreie Salz: 1. Aus Chloridlösung mit einem Überschuß von Natriumbichromat entstanden zuerst feine, grüne Nadeln, die rasch in große, gut ausgebildete, gelblich olivgrün gefärbte Prismen übergingen. Das Salz ist schwach dichroitisch und zeigt parallele Auslöschung. 2. erhielten wir das Bichromat aus dem Jodid und dem Borfluorid, und 3. aus dem Perchlorat. Auf Zusatz eines nur kleinen Überschusses von Na-Bichromat entstand es in kleinen, wohlausgebildeten Prismen. Proben aus allen drei Darstellungsmethoden zeigten auch bei tagelangem Verweilen im Vakuum bei 40° keinen Gewichtsverlust, so daß auf wasserfreies Salz geschlossen werden muß, womit die Analyse im Einklang steht. Sell berichtete über sein Bichromat, daß es im Vakuum über Schwefelsäure sein Kristallwasser verliert. Löslichkeit in Wasser 0,0015 Mol/Liter bei 20°; wenig löslich in Alkohol, unlöslich in Äther, Benzol und Chloroform. $d_4^{25} = 1{,}781$, Molvol. 827.[1])

Für $[Cr(OCN_2H_4)_6]_2(Cr_2O_7)_3$

Berechnet:	Cr^{VI}	21,18%	Gesamt-Cr	28,25%	
Gefunden:	Cr^{VI}	21,21 „	„	28,59 „	28,19%[2])

Chrom(3)hexaharnstoffsilicofluorid, $[Cr(OCN_2H_4)_6]_2[SiF_6]_3 \cdot 6H_2O$; $\cdot 3H_2O$.

Das Silicofluorid wurde von uns als Hexahydrat in Nadeln und als Trihydrat in Blättchen erhalten. Der sehr großen Neigung des

---

[1]) Siehe Fußnote, S. 151.

[2]) Es wurde von den Kristallen jeder der drei Bereitungsmethoden eine Probe untersucht.

Silicofluorids, in gemischt anionigen Salzen aufzutreten, einer Eigentümlichkeit, die auch das Sulfat und das Bichromat des Hexaharnstoffchrom(3)kations aufweisen, muß in der Bereitung des reinen Silicofluorids entgegengewirkt werden. Wird eine gesättigte Lösung von Hexaharnstoffchromichlorid in einer Platinschale mit wenig Kieselflußsäure versetzt, so fällt ein feines Kristallpulver von hellgrünen, leicht blaustichigen Nadeln, das ein Chloridsilicofluorid enthält. Wird dieser Niederschlag in Wasser gelöst und die mit Kieselfluorwasserstoffsäure versetzte Lösung im Heißluftstrom (Fön) eingedunstet, so scheiden sich sechsseitige hexagonale Blättchen des Silicofluoridtrihydrats ab. Das Hexahydrat erhält man, wenn man gesättigte Chloridlösung tropfenweise in kalte Kieselflußsäure gibt, als hellgrüne Kristallnadeln. Die Kieselflußsäure muß dabei in großem Überschuß sein, weil sonst Chloridsilicofluorid mit ausfällt. Ein Gemisch von Hexa- und Trihydrat entstand, als warme Kieselflußsäure zu warmer, gesättigter Chloridlösung gegeben wurde. Die Nadeln des Hexahydrats verlieren beim Entwässern über Phosphorpentoxyd ihre grüne Farbe und verwittern zu einem feinen, ganz schwach hellgrünen, fast farblosen Pulver, das beim Stehen an feuchter Luft allmählich wieder grüne Farbe annimmt. Sie geben 6 Mol Wasser ab, nehmen aber nur 3 Mol wieder auf. Löslichkeit: 0,004 Mol/Liter bei 20°. Unlöslich in organischen Lösungsmitteln.

Für $[Cr(OCN_2H_4)_6]_2[SiF_6]_3 \cdot 6H_2O$	Berechnet:	H_2O	7,95%	
	Gefunden:	„	7,86 „	7,94% 7,58%
Für $[Cr(OCN_2H_4)_6]_2[SiF_6]_3 \cdot 3H_2O$	Berechnet:	H_2O	4,14 „	
	Gefunden:	„	4,15 „	4,17 „
Für $[Cr(OCN_2H_4)_6]_2[SiF_6]_3$	Berechnet:	Cr	8,31 „	
	Gefunden:	„	8,24 „	

Sell und Lewis beschrieben das Ferro- und das Ferricyanid. Entsprechende Salze erhielten wir vom Kobalticyan-, vom Manganicyan-, sowie dem Nitroprussidanion. Das Nickelo- und das Platocyanidanion ergeben bemerkenswerterweise nur gemischt anionige Salze. Versuche, Salze der Anionen: $[Mn(CN)_6]''''$, $[Co(CN)_6]''''$, $[Co(SCN)_4]''$, $[Zn(CN)_4]''$, $[Cd(CN)_4]''$ und $[Au(CN)_2]'$ zu gewinnen, blieben erfolglos.

Mangani-, Kobalti- und Ferricyanid zeigen große Ähnlichkeit untereinander; sie enthalten 4 H_2O und zeigen schiefe Auslöschung. Im Nitroprussiat fanden wir nur 3,5 H_2O. Es ist auch erheblich löslicher als sie. In der Schwerlöslichkeit ähnelt den komplexen Cyaniden das Hexanitritokobaltiat.

Chrom(3)hexaharnstoffmanganicyanid, $[Cr(OCN_2H_4)_6][Mn(CN)_6] \cdot 4H_2O$.

Eine gekühlte Kaliummanganicyanidlösung scheidet aus der Chloridlösung einen Niederschlag von grünen Kristallen aus, die schiefe Auslöschung und keinen Dichroismus zeigen. Schon beim Trocknen zwischen Fließpapier und auch beim Liegen an der Luft wird das Salz mißfarben bräunlich. Rascher noch bewirkt diese Verfärbung direktes Sonnenlicht. Ein merkwürdiger optischer Effekt stellte sich bei einem Salz gleicher Darstellung ein: es wurde beim Trocknen silbergrau glänzend, ohne daß die Analyse eine Änderung seiner Zusammensetzung erkennen ließ: es enthielt wie das grün gebliebene Salz 4 Mol Kristallwasser. In trockenem Zustand zersetzt sich das Manganicyanid sehr leicht und riecht stets schwach nach Blausäure. Beim Erwärmen seiner Lösung scheidet sich Braunstein aus.

Für $[Cr(OCN_2H_4)_6][Mn(CN)_6] \cdot 4H_2O$

Berechnet:	H_2O	10,36%		Cr + Mn	15,38%		Mn	7,90%
Gefunden:	„	10,76 „	9,98 „	„	15,28 „	15,39%	„	7,91 „

Chrom(3)hexaharnstoffkobalticyanid, $[Cr(OCN_2H_4)_6][Co(CN)_6] \cdot 4H_2O$.

Eine Lösung von Kaliumkobalticyanid fällt aus gesättigter Chrom(3)hexaharnstoffchloridlösung sogleich einen dichten Niederschlag von mattgrünen, nicht dichroitischen Kristallen aus, die schiefe Auslöschung zeigen. Gegen Licht ist das Salz wesentlich beständiger als das Ferri- und das Manganicyanid. Löslichkeit 0,0008 Mol/Liter bei 20°; unlöslich in organischen Lösungsmitteln.

Für $[Cr(OCN_2H_4)_6][Co(CN)_6] \cdot 4H_2O$

Berechnet:	H_2O	10,30%		Cr	7,44%		Co	8,43%
Gefunden:	„	10,06 „		„	7,44 „	7,58%	„	8,25 „

Chrom(3)hexaharnstoffnitroprussiat, $[Cr(OCN_2H_4)_6]_2[Fe(CN)_5NO]_3 \cdot 3{,}5H_2O$.

Gesättigte Nitroprussidnatriumlösung scheidet aus gesättigter Chloridlösung beim langsamen Eindunsten derbe, olivgrüne, nicht dichroitische Prismen ab. Die Kristalle verwittern leicht, werden dabei mattgrün und undurchsichtig. Aus warm gesättigten Lösungen der beiden Salze scheidet sich beim Erkalten nicht das Prussiat, sondern Chlorid aus. Eine Bestimmung der Löslichkeit ließ sich wegen der Zersetzlichkeit des Salzes in wäßriger Lösung nicht ausführen.

Für $[Cr(OCN_2H_4)_6]_2[Fe(CN)_5NO]_3 \cdot 3{,}5H_2O$

Berechnet:	H_2O	4,10%		Cr	6,78%	Fe + Cr	17,68%	
Gefunden:	„	4,07 „	3,94%	„	7,02 „	„	17,95 „	17,74%

Chrom(3)hexaharnstoffkobaltinitrit, $[Cr(OCN_2H_4)_6][Co(NO_2)_6] \cdot 0{,}5\,H_2O$.

Natriumkobaltinitrit fällt aus der Chloridlösung sofort einen dichten Niederschlag von kleinen gelben, leicht grünstichigen Nadeln. Das Salz enthält 0,5 H_2O und ist schwer löslich.

Für $[Cr(OCN_2H_4)_6][Co(NO_2)_6] \cdot 0{,}5\,H_2O$

Berechnet:	H_2O	1,19%		Cr	6,88%	Co 7,80%
Gefunden:	„	1,27 „	0,95 „	„	6,87 „	„ 8,06 „

Nur sehr starke organische Säuren vermögen Salze mit dem Chromihexaharnstoffkation zu bilden. Neben das von Sell und Lewis (l. c.) entdeckte Pikrat haben wir nur stellen können ein Benzolsulfonat, o-Dichlorosulfonat, Toluolsulfonat, β-Naphthalinsulfonat und ein Biflaviatflaviat[1]), während sämtliche anderen von uns untersuchten[2]) organischen Säuren keine kristallisierten Chromihexaharnstoffsalze geben.

Chrom(3)hexaharnstoff-β-Naphthalinsulfonat, $[Cr(OCN_2H_4)_6](C_{10}H_7SO_3)_3 \cdot 2{,}5\,H_2O$.

Es wurde aus der gesättigten Chloridlösung mit β-Naphthalinsulfosäure als grünes, leicht verwitterndes Salz erhalten. Es löst sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol, nicht in Äther und Chloroform.

Für $[Cr(OCN_2H_4)_6](C_{10}H_7SO_3)_3 \cdot 2{,}5\,H_2O$

Berechnet:	H_2O	4,17%		Cr	4,82%		N	15,57%
Gefunden:	„	4,23 „	4,17%	„	4,73 „	4,79%	„	15,68 „

Chrom(3)hexaharnstofftoluolsulfonat, $[Cr(OCN_2H_4)_6](C_7H_8SO_3)_3 \cdot 2{,}7\,H_2O$.

Feine hellgrüne, glimmerartige Blättchen aus der Chloridlösung mit Toluolsulfosäure. Wenig löslich in Wasser und Äther, reichlich in Alkohol, nicht in Chloroform.

Für $[Cr(OCN_2H_4)_6](C_7H_8SO_3)_3 \cdot 2{,}7\,H_2O$

Berechnet:	H_2O	4,96%	Cr	5,32%
Gefunden:	„	4,98 „	„	5,27 „

Chrom(3)hexaharnstoff-o-dichlorbenzolsulfonat, $[Cr(OCN_2H_4)_6](C_6H_3Cl_2SO_3)_3 \cdot 2{,}7\,H_2O$.

In entsprechender Weise wie die vorigen erhalten, stellt das Salz leicht verwitternde, feine, grüne Kristalle dar. Es ist wenig

---

[1]) Flaviansäure = 2,4-dinitro-1-naphthol-7-sulfosäure.

[2]) Sie sind aufgeführt in der Dissertation Karl Niederer, Stuttgart 1929.

löslich in Wasser, leicht in Alkohol, kaum in Äther und nicht löslich in Chloroform.

Für $[Cr(OCN_2H_4)_6](C_6H_3Cl_2SO_3)_3 \cdot 2{,}7\,H_2O$

Berechnet: H_2O 4,27% Cr 4,56%
Gefunden: „ 4,31 „ „ 4,65 „ 4,78% 4,31%

Chrom(3)hexaharnstoffbiflaviatflaviat,

$$[Cr(OCN_2H_4)_6]\begin{matrix}(C_{10}H_4O_8N_2S)\\(C_{10}H_5O_8N_2S)\end{matrix} \cdot 4\,H_2O.$$

Entsteht entsprechend aus Flaviansäure sogleich in nahezu quantitativer Fällung als gelber, dichter, feinkristalliner Niederschlag. Es ist fast unlöslich in Wasser, schwer in Alkohol und in Äther und Chloroform nicht löslich. Aus Alkohol umkristallisiert, erscheint es in feinen doppelbrechenden Nadeln. Beim Ansäuern der Lösung des Salzes mit verdünnter Salpetersäure schlägt die gelbe Farbe in Grün um. Die Zusammensetzung des Salzes ist nach der Analyse so zu deuten, daß ein Hexaharnstoffchromisalz vorliegt, das 1 Mol (der zweibasischen) Flaviansäure als normales Salz und 1 Mol als saures Salz gebunden enthält.

Für $[Cr(OCN_2H_4)_6](C_{20}H_9O_{16}N_4S_2) \cdot 4\,H_2O$

Berechnet: H_2O 6,49% Cr 4,69% N 20,20%
Gefunden: „ 6,70 „ 6,48% „ 4,87 „ 461, 4,56% „ 20,8 „

Sell und Lewis (l. c.) hatten ein Perjodidsulfat und ein Perbromidsulfat, Werner und Kalkmann (l. c.) ein Chloridsulfat und ein Bisulfatsulfat des Chrom(3)hexaharnstoffs gefunden. Wir sahen in der Fähigkeit, derartige Salze mit gemischtem Anion zu bilden, eine Besonderheit dieses Kations[1]) und glaubten, sie ausnützen zu können für die Untersuchung der Frage, ob sich auch in solchen Salzen eine Vertretbarkeit gewisser Anionen feststellen läßt. Wir interessierten uns für die Säurereste ClO_4, BF_4, MnO_4, SO_3F und J, deren Salze mit bestimmten Kationen untereinander sehr weitgehende Übereinstimmung zeigen. Früher[2]) wurde darauf hingewiesen, daß die Salze der beiden Typen $[Me^{II}(NH_3)_6](X)_2$ und $[Me^{III}(NH_3)_6](X)_3$, worin Me eines der Metalle Cd, Ni(2), Co(2) ,Fe(2), Co(3), Cr(3) und X einen der Säurereste ClO_4, BF_4, MnO_4, SO_3F, J bedeuten, sämtlich oktaedrisch kristallisieren und ganz nahe beieinander-

[1]) Es ist z. B. auch viel schwieriger, das reine Sulfat $[Cr(Ha)_6]_2(SO_4)_3$ und das reine Silicofluorid $[Cr(Ha)_6]_2[SiF_6]_3$ zu bereiten als Mischsulfate und -silicofluoride mit einwertigen Anionen (s. w. u.).

[2]) Wilke-Dörfurt u. G. Balz, Z. anorg. u. allg. Chem. **159** (1927), 197.

liegende Löslichkeiten besitzen, was aus Messungen von EPHRAIM[1]) und MOSIMANN und eigenen, im besonderen an Co(3)-, Ni(2)-, Cd-Hexammin-Perchlorat, -Jodid, -Borfluorid gezeigt wurde. Ferner wurde bereits berichtet über Cer(3)-, Lanthan-, Neodym- und Yttrium-hexaantipyrin-Perchlorate und -Jodide[2]) und über die sich völlig entsprechenden Salze: Chrom(3)hexaantipyrin-$(ClO_4)_3$, -$(BF_4)_3$, -$(MnO_4)_3$, -$(SO_3F)_3$.[3]) Auch konnte die Existenz von Mischkristallen zwischen Chrom(3)hexaharnstoff-$(ClO_4)_3$/-$(BF_4)_3$, -$(MnO_4)_3$/-$(SO_3F)_3$, -$(ClO_4)_3$/-$(BF_4)_3$, -$(BF_4)_3$/-J_3, -J_3/$(SO_3F)_3$ und -$(BF_4)_3$/-$(SO_3F)_3$ nachgewiesen werden.[4]) Uns gelang nun, in der Reihe der hier beschriebenen Salze ein Chrom(3)hexaharnstoffsulfatperchlorat zu gewinnen von der Zusammensetzung $[Cr(OCN_2H_4)_6]\begin{matrix}SO_4\\ClO_4\end{matrix}\cdot H_2O$. Als ihm völlig analog erwies sich unserer Erwartung gemäß das entsprechende Sulfatborfluorid, $[Cr(OCN_2H_4)_6]\begin{matrix}SO_4\\BF_4\end{matrix}\cdot H_2O$; beide kristallisieren mit 1 Mol Wasser in feinen, dichroitischen grünen Nadeln, beide lösen sich in Wasser zu 0,01 Mol/Liter. Das entsprechende Permanganat, das Fluorsulfonat und das Jodid weichen indes etwas ab, insofern, als jene mit 3 Mol, und dies mit 2 Mol Wasser kristallisieren, also anderen und verschiedenen Salztypen angehören. Allerdings bleibt eine im Vorhandensein von Dichroismus, in der äußeren Kristallform und in der Löslichkeit angezeigte, sehr weitgehende Ähnlichkeit bestehen. Da wir ein Bichromatperchlorat darstellen konnten, so suchten wir auch in dieser Reihe nach den entsprechenden anderen Salzen, fanden aber nur das zugehörige Bichromatpermanganat, das in der Tat wieder jenem entspricht. Beide Salze bestehen aus dichroitischen Prismen, kristallisieren wasserfrei und sind schwer löslich. Das von uns erwartete Bichromatborfluorid ließ sich jedoch nicht bereiten. An seiner Stelle fanden wir ein Bichromattetraborfluorid, das zwar in ebenfalls dichroitischen Prismen mit größenordnungsmäßig gleicher Schwerlöslichkeit, aber doch in abweichendem Verbindungstyp auftritt.

Im folgenden führen wir die von uns gefundenen Chromihexaharnstoffsalze mit gemischten Anionen auf.

---

[1]) EPHRAIM u. MOSIMANN, Ber. **55** (1922), 1608.
[2]) WILKE-DÖRFURT u. SCHLIEPHAKE, Z. anorg. u. allg. Chem. **170** (1928), 129.
[3]) WILKE-DÖRFURT u. MURECK, Z. anorg. u. allg. Chem. **184** (1929), 121.
[4]) WILKE-DÖRFURT u. PFAU, unveröff. Versuche.

Chrom(3)hexaharnstoffsulfatperchlorat,

$$[Cr(OCN_2H_4)_6]\begin{matrix}SO_4\\ClO_4\end{matrix} \cdot H_2O.$$

Zur Darstellung versetzt man eine warm gesättigte Lösung von Chromihexaharnstoffperchlorat[1]) mit gesättigter Natriumsulfatlösung. Es entsteht sogleich ein dichter Niederschlag von feinen, moosgrünen, dichroitischen Nadeln. Die Kristalle löschen parallel. Beim Erhitzen zersetzt sich das trockene Salz unter heller Feuererscheinung. Löslichkeit in Wasser 0,01 Mol/Liter bei 20°, unlöslich in organischen Lösungsmitteln.

Für $[Cr(OCN_2H_4)_6]SO_4ClO_4H_2O$

Berechnet:	H_2O	2,88%		Cr	8,31%	SO_4 15,35%
Gefunden:	„	3,00 „	2,97%	„	8,50 „	„ 15,37 „

Chrom(3)hexaharnstoffsulfatborfluorid,

$$[Cr(OCN_2H_4)_6]\begin{matrix}SO_4\\BF_4\end{matrix} \cdot H_2O.$$

In entsprechender Weise aus Chrom(3)hexaharnstoffborfluorid[2]) und Natriumsulfat als ein Niederschlag von Kristallen zu erhalten, die sich weder makroskopisch, noch unter Mikroskop von denen des vorigen Salzes unterscheiden; es sind ebenfalls moosgrüne, dichroitische, parallel löschende, sehr feine Nadeln. Löslichkeit in Wasser 0,01 Mol/Liter bei 20°, unlöslich in organischen Lösungsmitteln.

Für $[Cr(OCN_2H_4)_6]SO_4BF_4 \cdot H_2O$

Berechnet:	H_2O	2,94%		Cr	8,48%	SO_4 15,67%
Gefunden:	„	2,73 „	2,81%	„	8,53 „	„ 15,77 „

Chrom(3)hexaharnstoffsulfatpermanganat,

$$[Cr(OCN_2H_4)_6]\begin{matrix}SO_4\\MnO_4\end{matrix} \cdot 3H_2O.$$

Aus einer gesättigten Lösung des Hexaharnstoffchloridsulfats von Werner und Kalkmann (l. c.) erhält man beim Hinzufügen der berechneten Menge K-Permanganatlösung sogleich einen Niederschlag von violetten Nadeln, die von Rot nach Blau dichroitisch sind. Die Lösungen dürfen nicht erwärmt werden, da sonst sofort Braunsteinabscheidung beginnt, und es muß bei der Isolierung des Salzes sehr schnell verfahren werden. Es läßt sich, rasch und kräftig abgesaugt, zwischen Filtrierpapier trocken pressen und ist dann,

[1]) Aus Chloridlösung (s. o. S. 150) und NH_4ClO_4.

[2]) Gewonnen nach Wilke-Dörfurt u. G. Balz, Z. anorg. u. allg. Chem. 159 (1927), 213, unter Benützung der oben (S. 150) angegebenen vereinfachten Bereitungsart für die Ausgangs-Chloridlösung.

auch an Luft, einige Zeit haltbar. Ein Entwässerungsversuch ergab einen Gewichtsverlust, der auf 2,8 Mol Wasser hinführte. Es wird angenommen, daß es sich um ein Trihydrat handelt, womit sich die Analysenwerte für den Gehalt an Permanganat und Sulfat in befriedigender Weise decken. Eine Bestimmung der Löslichkeit ließ sich nicht ausführen. Seiner Entstehungsreaktion nach liegt diese in der Größenordnung von der des Perchlorats und Borfluorids, also bei etwa $^1/_{100}$ Mol/Liter.

Für $[Cr(OCN_2H_4)_6]SO_4MnO_4 \cdot 3H_2O$

Berechnet:	H_2O	7,93%	MnO_4	17,46%	SO_4	14,10%
Gefunden:	„	7,42 „	„	17,24 „	„	14,06 „

Chrom(3)hexaharnstoffsulfatfluorsulfonat, $[Cr(OCN_2H_4)_6]^{SO_4}_{SO_3F} \cdot 3H_2O$.

Ein durch Eintragen von Ammoniumfluorid in rauchende Schwefelsäure (60%iges Oleum) hergestelltes Ammoniumfluorsulfonat fällt aus einer Hexaharnstoffchromichloridlösung einen dichten Niederschlag moosgrüner, seidenglänzender, dichroitischer, parallel löschender Nädelchen. Wir arbeiteten in Platin- oder paraffinierten Glasgeräten. Eine Kristallwasserbestimmung scheiterte daran, daß das Salz sich dabei zersetzte. Die erhaltenen Werte führten auf 2,6 Mol Wasser. Wir halten das Salz für ein Trihydrat auf Grund der Analysenwerte für den Gehalt an Chrom und an Sulfat. Löslichkeit in Wasser 0,01 Mol/Liter bei 20°; wenig löslich in Alkohol, unlöslich in Äther, Benzol und Chloroform.

Für $[Cr(OCN_2H_4)_6]SO_4SO_3F \cdot 3H_2O$

Berechnet:	Cr	7,89%		Gesamt-SO_4	29,14%
Gefunden:	„	7,91 „	8,07%	„	28,77 „

Chrom(3)hexaharnstoffsulfatjodid, $[Cr(OCN_2H_4)_6]^{SO_4}_{J} \cdot 2H_2O$.

Natriumsulfatlösung fällt aus gesättigter Hexaharnstoffchromijodidlösung einen Niederschlag des Salzes, das im Aussehen und unter Mikroskop nicht von dem vorigen zu unterscheiden ist. Es besteht ebenfalls aus feinen, seidenglänzenden, moosgrünen Nadeln, die stark dichroitisch sind und parallel löschen. Seine Löslichkeit in Wasser beträgt 0,015 Mol/Liter bei 20°; in organischen Lösungsmitteln ist es unlöslich.

Für $[Cr(OCN_2H_4)_6]SO_4J \cdot 2H_2O$

Berechnet:	H_2O	5,37%		J	18,90%	SO_4 14,31%
Gefunden:	„	5,27 „	5,37%	„	18,90 „	„ 14,23 „

Chrom(3)hexaharnstoffsulfatbromid, $[Cr(OCN_2H_4)_6]^{SO_4}_{Br} \cdot 2H_2O$.

Wir erhielten das Salz durch Umsetzung einer Chrom(3)hexaharnstoffbromidlösung mit Na-Sulfat: $[Cr(OCN_2H_4)_6]Br_3 + Na_2SO_4 \longrightarrow 2\,NaBr + [Cr(ON_2H_4)_6]SO_4Br$. Es stellt, wie die vorigen, feine, moosgrüne, stark dichroitische, parallel löschende Nadeln dar. Während in anderen Fällen die Jodide ein von den Chloriden und Bromiden abweichendes Verhalten zeigen, ist in diesen Komplexen das Chlorid von Bromid und Jodid abgesetzt; während diese mit 2 Mol Wasser kristallisieren, starken Dichroismus und Löslichkeiten von einigen Hundertstel Mol/Liter zeigen, ist das mit 3 Mol H_2O kristallisierende Chlorid nur schwach dichroitisch und löst sich zu 0,2 Mol/Liter in Wasser. Löslichkeit des Chrom(3)hexaharnstoffsulfatbromids in Wasser 0,03 Mol/Liter bei 20°, unlöslich in organischen Lösungsmitteln.

Für $[Cr(OCN_2H_4)_6]SO_4Br \cdot 2H_2O$

Berechnet:	H_2O	5,77%		Cr	8,33%	SO_4 15,39%
Gefunden:	„	5,80 „	5,78%	„	8,51 „	„ 15,40 „

Chrom(3)hexaharnstoffsulfatnitrit, $[Cr(OCN_2H_4)_6]^{SO_4}_{NO_2} \cdot 2H_2O$.

Das Salz entstand in gleichfalls feinen, seidenglänzenden, grünen Nadeln, die Dichroismus und parallele Auslöschung zeigten, als wir eine gesättigte Chrom(3)hexaharnstoffnitritlösung mit Na-Sulfat versetzten. Es ist auch in der wäßrigen Lösung unbeständig; sie läßt schon in der Kälte bei einigem Stehen Gasentwicklung erkennen, und in der Wärme tritt rasche Zersetzung ein. Eine Löslichkeitsbestimmung war daher nicht ausführbar. Das Salz ist in organischen Lösungsmitteln unlöslich.

Für $[Cr(OCN_2H_4)_6]SO_4NO_2 \cdot 2H_2O$

Berechnet:	H_2O	6,10%		Cr	8,81%	SO_4 16,28%
Gefunden:	„	6,13 „	6,29%	„	9,00 „	„ 16,18 „

Chrom(3)hexaharnstoffsulfatnitrat, $[Cr(OCN_2H_4)_6]^{SO_4}_{NO_3} \cdot H_2O$.

Als feine, moosgrüne Nädelchen, die den auch bei den vorigen Salzen beobachteten Seidenglanz, Dichroismus und parallele Auslöschung zeigten, erhielten wir das Sulfatnitrat, als wir die warm gesättigten Lösungen von Chrom(3)hexaharnstoffnitrat und Natrium-

sulfat miteinander vermischten. Es löst sich in Wasser zu 0,01 Mol pro Liter bei 20° und ist in organischen Lösungsmitteln unlöslich. Beim Versuch, das Salz zu entwässern, ergab sich ein Gewichtsverlust, der, auf Wasser berechnet, 1,5 Mol entsprochen hätte. Da das vorsichtig entwässerte Salz indes an feuchter Luft nur eine 1 Mol Wasser entsprechende Gewichtszunahme erfuhr, nehmen wir an, daß ein Monohydrat vorliegt, womit auch die analytischen Daten übereinstimmen.

Für $[Cr(OCN_2H_4)_6]SO_4NO_3 \cdot H_2O$

Berechnet:	Cr	8,84%	SO_4	16,32%
Gefunden:	„	8,74 „	„	16,24 „

Chrom(3)hexaharnstoffsulfatchlorat,

$$[Cr(OCN_2H_4)_6]\begin{matrix}SO_4\\ClO_3\end{matrix} \cdot 3H_2O.$$

Das in hellgrünen, seidig glänzenden, feinen Nadeln kristallisierende Salz, das starken Dichroismus und parallele Auslöschung zeigt, gewannen wir durch Vermischen der kalt gesättigten Lösungen von Chrom(3)hexaharnstoffchlorat (vgl. oben S. 153) und Natriumsulfat. In der Flamme verpufft das Salz sehr heftig unter Hinterlassung von lockerem Chromioxyd. Löslichkeit 0,01 Mol/Liter bei 20°; unlöslich in organischen Lösungsmitteln.

Für $[Cr(OCN_2H_4)_6]SO_4ClO_3 \cdot 3H_2O$

Berechnet:	H_2O	8,36%	Cr	8,05%	SO_4	14,87%
Gefunden:	„	8,38 „	„	8,08 „	„	15,10 „

Chrom(3)hexaharnstoffsulfatbenzolsulfonat,

$$[Cr(OCN_2H_4)_6]\begin{matrix}SO_4\\C_6H_5SO_3\end{matrix}.$$

Darstellung: Aus gesättigter Chloridlösung mit Benzolsulfosäure in schwefelsaurer Lösung. Kleine, drusige, matte, blaustichig grüne Kristalle.

Für $[Cr(OCN_2H_4)_6]SO_4C_6H_5SO_3$

Berechnet:	Cr	7,82%	
Gefunden:	„	7,90 „	8,03%

Chrom(3)hexaharnstoffbichromatbromid,

$$[Cr(OCN_2H_4)_6]\begin{matrix}Cr_2O_7\\Br\end{matrix} \cdot H_2O.$$

Die Wegnahme zweier Atome Brom im $[Cr(OCN_2H_4)_6]Br_3$ gelingt leicht, wenn man die gesättigte Bromidlösung mit wäßrigem Natriumbichromat versetzt. Das Bichromatbromid besteht aus olivfarbenen, schwach dichroitischen Kristallen mit paralleler Aus-

löschung. Löslichkeit in Wasser 0,006 Mol/Liter bei 20°; unlöslich in organischen Lösungsmitteln.

Für $[Cr(OCN_2H_4)_6]Cr_2O_7Br \cdot H_2O$

Berechnet:	H_2O	2,48%		Cr	21,48%	Br 11,00%
Gefunden:	„	2,48 „	2,46%	„	21,66 „	„ 10,97 „

Chrom(3)hexaharnstoffbichromatnitrat,

$$[Cr(OCN_2H_4)_6]^{Cr_2O_7}_{NO_3} \cdot H_2O.$$

Das Salz wurde bereitet aus Chromihexaharnstoffnitratlösung durch Zusstz der für die Herausnahme zweier NO_3-Reste berechneten Menge Na-Bichromatlösung. Es besteht aus kleinen olivfarbenen, schwach dichroitischen, parallel löschenden kurzen Prismen. Es ist bei 20° in Wasser zu 0,01 Mol/Liter und in organischen Lösungsmitteln nicht löslich.

Für $[Cr(OCN_2H_4)_6]Cr_2O_7NO_3 \cdot H_2O$

						VI	
Berechnet:	H_2O	2,54%	Gesamt-Cr	22,03%		Cr	14,69%
Gefunden:	„	2,25, 2,36%	„	21,94, 21,94%		„	14,84 „

Chrom(3)hexaharnstoffbichromatperchlorat,

$$[Cr(OCN_2H_4)_6]^{Cr_2O_7}_{ClO_4}.$$

Bei starker Kühlung schied sich dieses Salz aus dem Gemisch einer warm gesättigten Lösung von Chrom(3)hexaharnstoffperchlorat mit der äquivalenten Menge Na-Bichromatlösung in Form von olivfarbenen, schwach dichroitischen Prismen mit paralleler Auslöschung aus. Es kristallisiert wasserfrei. Löslichkeit 0,007 Mol/Liter bei 20°; unlöslich in organischen Lösungsmitteln. $d_4^{25} = 1{,}802$, Molvol. 404.[1])

Für $[Cr(OCN_2H_4)_6]Cr_2O_7ClO_4$

		III		VI	
Berechnet:	Cr	7,15%	Cr	14,30%	
Gefunden:	„	7,33 „	„	14,05 „	

Chrom(3)hexaharnstoffbichromatpermanganat,

$$[Cr(OCN_2H_4)_6]^{Cr_2O_7}_{MnO_4}.$$

Auf Zusatz eines Gemisches der äquivalenten Mengen von Na-Bichromat und K-Permanganat zur gesättigten Lösung des Chrom(3)-hexaharnstoffchlorids fiel bei starker Kühlung das Salz in violetten, schwach dichroitischen Kristallen. Es ist zersetzlich und nur zu isolieren, wenn man sehr rasch mit gut wirkender Kühlung arbeitet. Man kann es nicht aus Wasser umkristallisieren. Auch eine Be-

[1]) Beobachter: E. Merkle, vgl. oben S. 151, Anm.

stimmung der Löslichkeit gelang nicht. Diese wird, wie man aus der Analogie mit dem entsprechenden Perchlorat schließen darf, auch etwa $^7/_{1000}$ Mol/Liter bei 20° betragen.

Für $[Cr(OCN_2H_4)_6]Cr_2O_7MnO_4$

Berechnet:	Cr 20,87%	Cr + Mn	28,22%
Gefunden:	„ 20,30 „	„	27,82 „

In entsprechender Weise zu einem $[Cr(OCN_2H_4)_6]\begin{matrix}Cr_2O_7\\BF_4\end{matrix}$ zu gelangen, ist uns nicht möglich gewesen. Schon bei der Bereitung der vorbeschriebenen gemischten Bichromate hatten wir gefunden, daß es schwer ist, diejenigen Versuchsbedingungen zu treffen, unter denen man gerade zwei Ladungseinheiten des 3wertigen Chromihexaharnstoffkations bei Umsetzungsreaktionen mit Bichromat absättigen kann. Die Konzentration des verwendeten Bichromats ist dabei entscheidend. War sie zu hoch, so erhielten wir stets das reine, wasserfreie Chrom(3)hexaharnstoffbichromat, war sie zu gering, so entstanden an Bichromat ärmere Salze. Während es bei den vier ersten Salzen dieser Bichromatreihe gelang, die dazwischenliegenden Konzentrationen zu finden, bei denen die gesuchten Salze vom Typus $[Cr(OCN_2H_4)_6]\begin{matrix}Cr_2O_7\\X\end{matrix}$ entstehen, mißlang uns dies beim Borfluorid und beim Disulfat. Wir erhielten in beiden Fällen Salze, in denen nur eine Ladung des $[Cr(Ha)_6]'''$ durch eine Ladung eines 2wertigen Säureanions abgesättigt ist.

Chrom(3)hexaharnstoffbichromattetraborfluorid, $[Cr(OCN_2H_4)_6]_2\begin{matrix}Cr_2O_7\\(BF_4)_4\end{matrix}$.

Das Salz wurde gewonnen in wohl ausgebildeten, schwach dichroitischen, parallel löschenden, olivgrünen Prismen. In ihrer Farbe tritt die Eigenfarbe des Bichromatanions noch mehr zurück als in den vorhergehenden Salzen; das trockene Salz färbt die Bunsenflamme intensiv grün. Löslichkeit 0,003 Mol/Liter bei 20°; unlöslich in organischen Lösungsmitteln. $d_4^{25} = 1{,}764$, Molvol. 787.[1])

Für $[Cr(OCN_2H_4)_6]_2Cr_2O_7(BF_4)_4$

Berechnet:	Cr (VI) 7,49%	Gesamt-Cr	14,98%
Gefunden:	„ 7,83 „	„	15,38 „

[1]) Beobachter: E. Merkle, vgl. oben S. 151, Anm.

Chrom(3)hexaharnstoffbichromatdisulfat,

$$[Cr(OCN_2H_4)_6]_2\begin{matrix}Cr_2O_7\\(SO_4)_2\end{matrix}\cdot 5H_2O,$$

erhielten wir in Form von schwach dichroitischen, parallel löschenden Prismen von olivgrüner Farbe aus einer Lösung von Chrom(3)-hexaharnstoffsulfatfluorsulfonat (vgl. oben S. 161) mit Hilfe von $Na_2Cr_2O_7$. Löslichkeit 0,0025 Mol/Liter bei 20°, unlöslich in organischen Lösungsmitteln.

Für $[Cr(OCN_2H_4)_6]_2Cr_2O_7(SO_4)_2\cdot 5H_2O$

Berechnet:	H_2O	6,80%		Cr^{III}	7,86%	SO_4	14,52%
Gefunden:	„	6,63, 6,81%	„		7,98, 7,95%	„	14,88 „

Bei dem Bemühen, von den drei Valenzen des Chromihexaharnstoffkations zwei an andere zweibasische Säuren abzusättigen, waren wir bisher nur erfolgreich mit den Anionen der Platino- und der Nickelocyanwasserstoffsäure.

Chrom(3)hexaharnstoffplatocyanidchlorid,

$$[Cr(OCN_2H_4)_6]\begin{matrix}[Pt(CN)_4]\\Cl\end{matrix}\cdot 3H_2O,$$

konnten wir aus der Chloridlösung mit K-Platincyanür erhalten. Es besteht aus feinen, mattgrünen, parallel löschenden, nicht dichroitischen Nadeln. Es enthält 3 Mol Kristallwasser.

Für $[Cr(OCN_2H_4)_6][Pt(CN)_4]Cl\cdot 3H_2O$

Berechnet:	H_2O	6,74%		Pt	24,37%	Pt + Cr	33,86%
Gefunden:	„	6,72, 6,75%	„		24,61 „	„	34,14 „

Chrom(3)hexaharnstoffnickelocyanidchlorid,

$$[Cr(OCN_2H_4)_6]\begin{matrix}[Ni(CN)_4]\\Cl\end{matrix}\cdot 2H_2O.$$

Auf Zusatz von wäßrigem Kaliumnickelcyanid zur Chloridlösung erhielten wir mattgrüne, gut kristallisierte Nadeln, die parallele Auslöschung, aber, wie das vorige, im Gegensatz zu der großen Mehrzahl der von uns untersuchten Salze des Chromihexaharnstoffkations, keinen Dichroismus zeigten. Das Salz ist ein Dihydrat. Löslichkeit in Wasser 0,08 Mol/Liter bei 20°; unlöslich in organischen Lösungsmitteln.

Für $[Cr(OCN_2H_4)_6][Ni(CN)_4]Cl\cdot 2H_2O$

Berechnet:	H_2O	5,57%		Ni	9,07%	Ni + Cr	17,11%
Gefunden:	„	5,48 „	„		8,67 „	„	17,29, 16,97%

Stuttgart, *Laboratorium für anorganische Chemie und anorganisch-chemische Technologie der Technischen Hochschule.*

Bei der Redaktion eingegangen am 27. August 1929.

Die Temperaturabhängigkeit der Bildungsgeschwindigkeit von Kupfersulfid und dessen Auflockerungswärme.

Von Kurt Fischbeck und Oskar Dorner.

Mit 4 Figuren im Text.

Das Ziel dieser Untersuchung war, die im folgenden näher charakterisierte Auflockerungswärme des Kupfersulfids zu ermitteln. Es wird gezeigt, in welcher Weise sich diese aus der Bildungswärme und der Temperaturabhängigkeit der Bildungsgeschwindigkeit des Sulfids berechnen läßt.

A. Theoretischer Teil.

Wie kürzlich gezeigt wurde[1]), bildet sich bei der Einwirkung von Schwefel-Schwefelkohlenstofflösung auf Kupferpulver in erster Phase sehr rasch Kupfersulfür. Die weitere Schwefelaufnahme bis zum Sulfid erfolgt mit viel kleinerer, messbarer Geschwindigkeit. Sie wächst pro 10^0 Temperaturerhöhung bei Raumtemperatur um etwa das $3^1/_2$ fache ihres Betrages. Dieser bei höheren Temperaturen außerordentlich rasch zum Kupfersulfid führende Vorgang verläuft folgendermaßen: Der Schwefel muß durch die kristalline Schicht des oberflächlich gebildeten Sulfids diffundieren, um mit dem darunterliegenden Sulfür reagieren zu können. Die Verdickungsgeschwindigkeit der Sulfidschicht ist proportional: 1. dem Konzentrationsgefälle des diffundierenden Agens in der Schicht, und 2. der Beweglichkeit des diffundierenden Agens in derselben. Da beide Faktoren sehr rasch mit der Temperatur zunehmen, ist das rasche Anwachsen der Bildungsgeschwindigkeit verständlich.

Beweglich ist ein Bestandteil des Gitters nur dann, wenn er die zu seiner Abtrennung nötige Energie aufgenommen hat. Da zu allen Reaktionen, an denen sich die Gitterbausteine beteiligen, diese Abtrennung der erste Schritt ist, ist ersichtlich, von welcher Wichtigkeit die Kenntnis der zur Herbeiführung des Auflockerungszustandes nötigen Energie ist.

Die Auflockerung eines Kristalls ist mit der Dissoziation in Gasen und Lösungen in Parallele zu setzen. Sie kann wie diese auf zwei

[1]) K. Fischbeck u. O. Dorner, Z. anorg. u. allgem. Chem. 182 (1929), 282.

durchaus verschiedenen Wegen erfolgen. Das Ammoniumchlorid z. B. dissoziiert im Dampf nach der Gleichung $NH_4Cl = NH_3 + HCl$ in zwei ungeladene Teilchen, in der wäßrigen Lösung dagegen nach der Gleichung $NH_4Cl = NH_4^+ + Cl^-$ in zwei Ionen. Ganz entsprechend kann in manchen Kristallen, z. B. im Kupfersulfür, einerseits eine Abtrennung von Ionen erfolgen, denn dieser Stoff zeigt ein elektrolytisches Leitvermögen. Andererseits tritt in nicht minder großem Ausmaße eine Abspaltung von ungeladenen Atomen ein. Das folgt einmal daraus, daß das Kupfersulfür einen, wenigstens bei höheren Temperaturen, gut meßbaren Schwefeldampfdruck besitzt, zum anderen aus der Tatsache, daß der Schwefel mit großer Geschwindigkeit und bei recht niedriger Temperatur das Sulfür zu durchdringen vermag.

In anderen Fällen, wie z. B. beim Kupfersulfid, ist die Ionenbeweglichkeit verschwindend klein, bewegliche Atome sind jedoch in größerer Zahl vorhanden.

Die Wachstumsgeschwindigkeit v der Sulfidschicht ist, wie gesagt, durch zwei Faktoren gegeben: 1. die Zahl der beweglichen Schwefelatome im Raumgitter a und 2. das Konzentrationsgefälle Δc. Verknüpft man die beiden Größen durch einen, den Maßeinheiten Rechnung tragenden temperaturunabhängigen Faktor k, so wird:

$$v = k \cdot a \cdot \Delta c \tag{1}$$

Δc ist der Überschuß der beweglichen Schwefelatome auf derjenigen Seite der Sulfidschicht, von der sie eintreten, über den auf der anderen Seite vorhandenen Minimalbetrag. Da letzterer gleich Null zu setzen ist, hängt die Diffusionsgeschwindigkeit nur von der Konzentration c des Schwefels auf der Eintrittsseite ab. Somit wird

$$v = k \cdot a \cdot c\,. \tag{2}$$

Wird Gleichung (2) zuerst logarithmiert und dann nach $1/T$ differenziert, so folgt

$$\ln v = \ln k + \ln a + \ln c \tag{3}$$

$$\frac{d \ln v}{d \frac{1}{T}} = \frac{d \ln a}{d \frac{1}{T}} + \frac{d \ln c}{d \frac{1}{T}} \tag{4}$$

k ist temperaturunabhängig, sein Differentialquotient also gleich Null.

Die einzelnen Glieder der Gleichung (4) entsprechen na[ch] Multiplikation mit der Gaskonstanten R verschiedenen Wärmemengen. Und zwar ergibt, wie gleich erörtert wird, das erste Glied auf der rechten Seite die gesuchte Auflockerungswä[rme] A.

Bezeichnet man als den Auflockerungsgrad α den Bruchtei aller im Gitter vorhandenen Schwefelatome, die durch Aufnahme der Auflockerungswärme A Beweglichkeit erlangt haben, so kann, da α sehr klein gegen 1 ist, die Zahl der beweglichen Atome pro Mol a als proportional diesem Auflockerungsgrad α ansehen. Das Verhältnis der beweglichen Atome zu den nicht beweglichen ist für jede Temperatur konstant:

$$k_a = \frac{\alpha}{1-\alpha}.$$

Diese Auflockerungskonstante k_a ist für $\alpha \ll 1$ proportional der Zahl a der beweglichen Atome pro Mol. Da zwischen den beweglichen und den nicht beweglichen Gitterelementen ein dynamisches Gleichgewicht besteht, so wird sich diese Auflockerungskonstante k_a wie jede Gleichgewichtskonstante mit der Temperatur nach dem VAN'T HOFF'schen Gesetz verändern:

$$\frac{d \ln k_a}{dT} = \frac{d \ln a}{dT} = -\frac{A}{RT^2}. \qquad (5)$$

Diese Formel geht über in:

$$R \frac{d \ln a}{d \frac{1}{T}} = A\,. \qquad (6)$$

Die Änderung des Logarithmus der Beweglichkeit mit der reziproken absoluten Temperatur ergibt also nach Multiplikation mit R die Auflockerungswärme.

Der zweite Ausdruck, auf der rechten Seite der Formel (4), die Änderung des Logarithmus c mit der reziproken absoluten Temperatur entspricht ebenfalls einer Wärmemenge, und zwar ist letztere nach Multiplikation mit R gleich der Lösungswärme L des Schwefels im Kupfersulfid. Im vorliegenden Falle, bei der Bildung von Kupfersulfid aus Kupfersulfür und in Schwefelkohlenstoff gelöstem Schwefel, ist L die Arbeit, die nötig ist, um 1 Mol des diffundierenden Schwefels aus dem im Schwefelkohlenstoff gelösten S_8-Molekül abzuspalten und in die bereits gebildete CuS-Schicht zu überführen. Das Gleichgewicht zwischen der in erster Annäherung temperaturunabhängigen Konzentration der im Schwefelkohlenstoff vorhandenen S_8-Moleküle und der Konzentration der zur Diffusion befähigten Schwefelteilchen in der

Oberfläche des Sulfids verschiebt sich mit der Temperatur nach dem gleichen VAN'T HOFF'schen Gesetz:

$$R \frac{d \ln c}{d \frac{1}{T}} = L. \tag{7}$$

Man kann also statt Gleichung (4) folgendermaßen schreiben:

$$Q_v = A + L\,; \tag{8}$$

wo Q_v die aus der Änderung des Logarithmus v mit der reziproken Temperatur sich ergebende Wärmemenge ist. Der Temperaturkoeffizient der Verdickungsgeschwindigkeit ergibt somit die Summe zweier Größen, von denen eine (L) eliminiert werden muß. Dieses gelingt unter Zuhilfenahme des folgenden isothermen Kreisprozesses:

$$\begin{array}{ccc} 1) & \xrightarrow{+A} & 2) \\ [CuS] & & [S] \\ +W \downarrow & & \downarrow +P \\ 4) & \xleftarrow{-D} & 3) \\ {}^1/_8\{S_8\} & & \{S\} \\ CS_2 & & CS_2\,. \end{array}$$

Um aus dem Kupfersulfid 1 Mol Schwefel in den Schwefelkohlenstoff überzuführen (1 —➤ 4), bedarf es der Zufuhr der Dissoziationswärme W von Kupfersulfid in Kupfersulfür und die vom Schwefelkohlenstoff gelösten Schwefel. Diesen Vorgang kann man sich in drei Teilvorgänge zerlegt denken: 1. muß ein Schwefelatom — [S] — innerhalb des Gitters von diesem losgelöst werden (1 —➤ 2). Dazu bedarf es der Auflockerungswärme A; 2. muß dieses Teilchen in den Schwefelkohlenstoff übertreten (2 —➤ 3). Dazu muß eine Lösungswärme P zugeführt werden; 3. die entstandenen {S}-Atome vereinigen sich im Schwefelkohlenstoff zu den dort normalerweise vorhandenen $\{S_8\}$-Molekülen (3 —➤ 4). Dabei wird die Wärmemenge D frei. Es besteht somit die Energiegleichung:

$$W = A + P - D \tag{9}$$

Die oben eingeführte Lösungswärme L ergibt sich zu $D-P$. Denn um den Schwefel aus dem Schwefelkohlenstoff in das Sulfid hineinzubringen, muß erst die Spaltung des Moleküls in die S-Teilchen durchgeführt, d. h. D Cal. müssen zugeführt werden, alsdann erhält man bei der Kondensation dieser Teilchen aus der flüssigen Phase in das Sulfid hinein die Kondensationswärme P zurück. Es bestehen also folgende Beziehungen:

$$\begin{aligned} Q_v &= A + D - P \\ W &= A + P - D \end{aligned} \qquad (10)$$

$$\begin{aligned} Q_v + W &= 2A \\ A &= {}^1/_2 (Q_v + W) . \end{aligned} \qquad (11)$$

Die Bestimmung von Q_v ergab, wie aus Abschnitt B zu ersehen ist, 24,06 Cal. Die Wärmemenge W ließ sich unter Zuhilfenahme eines weiteren isothermen Kreisprozesses ermitteln:

$$\begin{array}{ccc} 2[CuS] & \xrightarrow{+\,T} & [Cu_2S] + {}^1/_8(S_8) \\ {\scriptstyle +\,W}\downarrow & & \downarrow{\scriptstyle -\,U} \\ [Cu_2S] + {}^1/_8\{S_8\} & \xrightarrow[CS_2]{+\,V} & [Cu_2S] + {}^1/_8[S_8] \end{array}$$

Um aus dem Kupfersulfid 1 Mol gasförmigen Schwefel in den Gasraum überzuführen, bedarf es der Zufuhr der Dissoziationsenergie T. Diese Größe ergibt sich aus der Dampfdruckkurve des Kupfersulfids. Beim Übergang des dampfförmigen Schwefels in den festen Zustand erhält man die Verdampfungswärme U des Schwefels zurück. Zur Auflösung in Schwefelkohlenstoff bedarf es endlich noch der Zufuhr der Lösungswärme V des Schwefels in Schwefelkohlenstoff. Die hierbei aufzuwendende Energiesumme ist offenbar derjenigen gleich, die zur direkten Überführung des Sulfidschwefels in den Schwefelkohlenstoff erforderlich ist. Es folgt:

$$W = T - U + V . \qquad (12)$$

Die Dissoziationsenergie T wurde aus der Dampfdruckkurve des Kupfersulfids zu 54 Cal entnommen. Über die Größe des Partialdruckes des Schwefels über dem Kupfersulfid liegen verschiedene Messungen vor. Preuner und Brockmöller[1]) verwerteten Beobachtungen von Wasjuchnowa[2]) und errechneten hieraus den Gesamtdruck des Schwefels über dem Kupfersulfid, außerdem nahmen sie neue Messungen vor. Andere Messungen stammen von Allen und Lombard[3]), sowie von Parravano und Malquori.[4]) Die Übereinstimmung der Werte für den Dampfdruck ist im allgemeinen nicht sehr gut. Die größte Abweichung zeigen die Werte von Preuner

[1]) G. Preuner und L. Brockmöller, Z. phys. Chem. **81** (1912), 129.
[2]) M. Wasjuchnowa, Diss. Berlin 1909.
[3]) E. T. Allen und R. H. Lombard, Sill. Journ. (4) **43** (1917), 175.
[4]) N. Parravano und G. Malquori, Gazz. chim. Ital. **58** (1927), 279.

und Brockmöller. Am besten ist die Übereinstimmung zwischen den Werten von Allen und Lombard, und denen von Wasjuchnowa. Bei höheren Temperaturen nähern sich auch die Werte von Parravano und Malquori den letzteren.

Um zu entscheiden, welchen Werten die größere Wahrscheinlichkeit zukommt, wurde eine Angabe von Posnjak, Allen und Mervin[1]) ausgewertet. Diese fanden, daß bei Temperaturen über 358° C das Kupfersulfid in einer Schwefelwasserstoffatmosphäre seinen Schwefel verliert und in Sulfür übergeht, und daß unterhalb dieser Temperatur das Sulfür Schwefel aufnimmt und in das Sulfid übergeht. Über 358° C ist also der Schwefelpartialdruck des Kupfersulfids größer als der des Schwefelwasserstoffs, unterhalb 358° kleiner. Bei dieser Temperatur müssen beide gleich sein. Man braucht also nur den Partialdruck des Schwefels über dem Kupfersulfid bei 358° durch Extrapolation sowohl aus der Dampfdruckkurve von Preuner und Brockmöller, als auch aus der von Allen und Lombard, kombiniert mit der von Wasjuchnowa zu ermitteln und mit dem Partialdruck des Schwefels im Schwefelwasserstoff bei 358° zu vergleichen. Die Extrapolation ist zulässig, da sie sich nur über ein Temperaturintervall von etwa 50° C erstreckt.

Der Dampfdruck des Schwefels über dem Kupfersulfid, aus der Kurve von Allen und Lombard extrapoliert, beträgt bei 358° C: $P_{S_8} = 0{,}126-0{,}105$ mm; aus der Kurve von Preuner und Brockmöller folgt für dieselbe Temperatur $P_{S_8} = 0{,}79$ mm. Bei der gleichen Temperatur beträgt der Partialdruck des Schwefels im Schwefelwasserstoff annähernd 0,135 mm Hg, wie aus den Angaben über den Dissoziationsgrad des Schwefelwasserstoffes hervorgeht.[2])

Mithin dürfte der Wert von Allen und Lombard das größere Zutrauen verdienen. Die Messungen von Preuner und Brockmöller bei den tieferen Temperaturen sind wohl aus irgendeinem Grunde entstellt, so daß sie eine Extrapolation bis zu dieser Temperatur nicht zulassen.

Die Verdampfungswärme U des Schwefels wurde aus der Dampfdruckkurve von Ruff und Graf[3]) zu 14 Cal entnommen. Die Lösungswärme von rhombischem Schwefel in CS_2 beträgt für 1 g nach

[1]) E. Posnjak, E. T. Allen und H. Mervin, Z. anorg. Chem. **94** (1906), 95.
[2]) Abeggs Handbuch d. anorg. Chemie. Bd. 4, 1. Hälfte, S. 231.
[3]) O. Ruff und H. Graf, Z. anorg. Chem. **58** (1908), 209.

Berthelot[1]) etwa 12,8 Cal, nach Pickering[2]) 14,7 Cal. Legt man den Mittelwert (13,75 Cal pro g) zugrunde, so erhält man für V 3,53 Cal. Alle diese Wärmemengen beziehen sich auf 1 Molekül Schwefel.

Für W folgt hieraus: $W = {}^1/_8\,(54 - 14 + 3{,}5) = 5{,}44$ Cal und da $Q_v = 24{,}06$ Cal (s. S. 179), so ergibt sich die gesuchte Auflockerungswärme des Kupfersulfids aus der Formel $A = {}^1/_2\,(Q + W_v)$ zu

14,75 Cal pro Gramm-Atom.

Bei den in Gemeinschaft mit W. Jellinghaus[3]) ausgeführten Untersuchungen, die Auflockerungswärme des Silbersulfids zu bestimmen, wurde die Konzentration des diffundierenden Schwefels in der Silbersulfidschicht dem Dampfdruck des ersteren proportional gesetzt. Das ist nach diesen Überlegungen nicht zulässig. Man findet nach unserer neuen Berechnungsmethode aus den damals ermittelten Werten der Reaktionsgeschwindigkeit die Auflockerungswärme des Silbersulfids zu 14 Cal. Die Temperaturabhängigkeit der Ionenbeweglichkeit des α-Ag_2S ergibt nach Messungen von Tubandt, Reinhold und Jost[4]) eine Wärmemenge von etwa 52,6 Cal. Hieraus wird ersichtlich, daß die Auflockerung bis zur Ionenbeweglichkeit und die Auflockerung bis zur Beweglichkeit ungeladener Teilchen verschiedene Zustände des Kristalls darstellen.

Auch beim Kupfersulfid steht die Auflockerungswärme, die wir ermittelt haben, in keinem unmittelbaren Zusammenhang mit der (metallischen) elektrischen Leitfähigkeit dieses Stoffes.

B. Experimenteller Teil.

a) Die Versuchsanordnung.

Zunächst wurden folgende Vorversuche angestellt: Eine bestimmte Menge Kupfer[5]) wurde in einem Glasfiltertiegel genau abgewogen und dieser in eine Schwefel-Schwefelkohlenstofflösung eingelassen. Diese Lösung befand sich in einem mit Rückflußkühler

---

[1]) M. Berthelot, Ann. Chim. Phys. (4) **26** (1872), 462.

[2]) S. U. Pickering, Journ. Chem. Soc. **53** (1888), 865.

[3]) K. Fischbeck und W. Jellinghaus, Z. anorg. u. allg. Chem. **165** (1927), 55.

[4]) Tubandt, Reinhold und Jost, Z. anorg. u. allg. Chem. **177** (1928), 265.

[5]) Darstellung: K. Fischbeck u. O. Dorner, Z. anorg. u. allgem. Chem. **182** (1929), 282.

verbundenen Gefäß, das in einem Thermostaten auf konstanter Temperatur gehalten wurde. Zu bestimmten Zeiten wurde der Tiegel herausgenommen und nach dem Waschen und Trocknen die Gewichtszunahme festgestellt.

Von Nachteil war hierbei, daß die Lösung in der Nähe der Substanz an Schwefel verarmte, wodurch unbestimmte Konzentrationsverhältnisse auftraten. Außerdem konnte die Temperatur nicht über die Siedetemperatur des Schwefelkohlenstoffs gesteigert werden. Endlich mußte auch das wiederholte Trocknen auf die Oberflächenbeschaffenheit des Reaktionsproduktes einen nachteiligen Einfluß haben. Die erhaltenen Resultate wurden daher verworfen.

Tabelle 1.

Zeit in Tagen nach Beginn	Aufgenommene Menge Schwefel in g	% Schwefel ber. für CuS
1/12	0,5751	58,38
1/6	0,5799	58,87
3/4	0,5988	60,79
2	0,6493	65,92
7	0,7145	72,54
10	0,7673	77,90
19	0,8260	83,86
30	0,8725	88,58
40	0,8916	90,52
56	0,9160	93,00
72	0,9297	94,38
89	0,9406	95,49
170	0,9615	97,16
228	0,9701	98,49

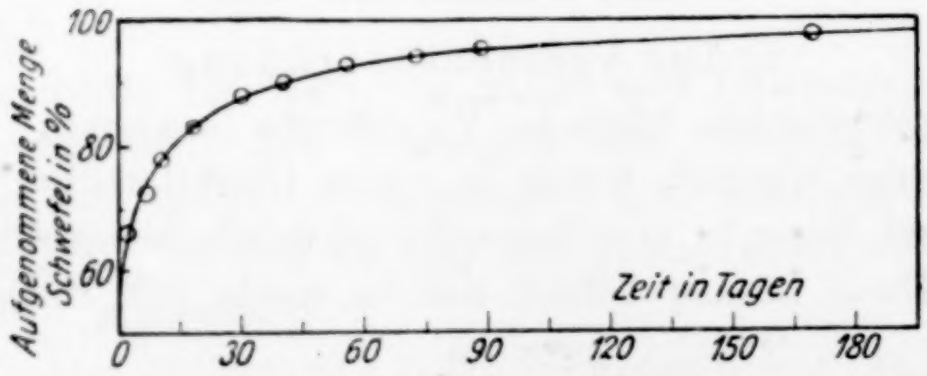


Fig. 1. Schwefelaufnahme von Kupferpulver aus Schwefel–Schwefelkohlenstofflösung bei 20° C.

Um jedoch zu zeigen, wie lange die Schwefelaufnahme des Sulfürs im Gange bleibt, sei eine bei 20° ermittelte Versuchsreihe wiedergegeben (Tabelle 1, Fig. 1).

Eingewogen wurden 1,9525 g Cu. Die Schwefelkohlenstofflösung war mit Schwefel gesättigt. Die Trocknung erfolgte bei 100° bis zur annähernden Gewichtskonstanz.

Alle Versuche, die Abnahme der Konzentration des Schwefels im Schwefelkohlenstoff mit hinreichender Genauigkeit zu verfolgen, schlugen fehl. Colorimetrisch ließen sich die Konzentrationsunterschiede nicht messen, da die Farbunterschiede der CS_2–S-Lösung nicht stark genug waren. Die refraktometrische Bestimmung des Schwefelgehaltes scheiterte an den verhältnismäßig großen Schwankungen des Brechungsindex bei geringen Temperaturänderungen. Schließlich wurde folgender Weg eingeschlagen und beibehalten:

Zu Kupferpulver wurde unter beständigem Umrühren in Schwefelkohlenstoff gelöster Schwefel gegeben, bis es annähernd die Zusammensetzung Cu_2S erreicht hatte und das Produkt nach dem Waschen mit Schwefelkohlenstoff bei 100° im Vakuum getrocknet. Der Einfachheit halber sei dieses Produkt in der Folge als Sulfür bezeichnet, wenngleich seine Zusammensetzung, wie in einer früheren Arbeit gezeigt wurde, der des Sulfürs nicht ganz genau entspricht. Stets gleiche Mengen des Sulfürs wurden im Mörser fein zerrieben und mit Hilfe eines Capillartrichters in Bombenröhrchen von stets gleicher Größe und gleichem Durchmesser eingewogen.

Als Ausgangsmaterial wurde das Sulfür und nicht direkt das Kupferpulver verwendet, weil bei Zugabe von CS_2–S-Lösung zu dem in den Röhrchen befindlichen Kupferpulver stets eine so heftige Reaktion eintrat, daß Teile der Substanz herausgeschleudert wurden. Die Röhrchen wurden nun am offenen Ende zu einer Capillaren ausgezogen, in eine Kältemischung gesteckt und Schwefellösung aus einer Mikrobürette mit Capillarhahn zugegeben.

Zu je 0,2500 g Sulfür wurden in dieser Weise je 1,5 cm^3 Schwefellösung zugesetzt. 30 cm^3 dieser Lösung enthielten genau 2 g Schwefel. Die verwendete Schwefelmenge (0,1000 g) entsprach demnach annähernd der doppelten zur Bildung des Sulfids erforderlichen Menge (theoretisch 0,0504 g S).

Bei dem beschriebenen Verfahren konnten Verluste an Schwefelkohlenstoff durch Verdunsten verhindert werden. Vor allem wurde ein rasches und gefahrloses Zuschmelzen der zur Verhütung eines freien Raumes so weit als irgend möglich aufgefüllten Röhrchen erreicht. Hierauf wurden die Röhrchen sofort der

jeweiligen Reaktionstemperatur ausgesetzt und durch geeignete Vorrichtungen in fortwährende Drehung um ihre Querachse versetzt. Von Zeit zu Zeit wurden Röhrchen herausgenommen, in eine Kältemischung gesteckt und darin bis zur weiteren Untersuchung belassen.

Nach dem Abnehmen der Spitze wurde der Inhalt mit Schwefelkohlenstoff in einen getrockneten und gewogenen Glasfiltertiegel gespült und das Reaktionsprodukt mit Schwefelkohlenstoff bis zum Verschwinden eines Schwefelrückstandes im Filtrat gewaschen (4—5 mal genügte). Der Schwefelkohlenstoff wurde in allen Fällen vor der Verwendung einmal destilliert. Das Aufbewahrungsgefäß enthielt stets blankes Kupferblech, um etwaigen freien Schwefel im Schwefelkohlenstoff zu binden.

Das im Tiegel befindliche Reaktionsprodukt wurde durch Absaugen an der Pumpe möglichst von Schwefelkohlenstoff befreit und der Tiegel jeweils 20 Minuten lang bei 100° getrocknet. Bei längerem Trocknen war die weitere Gewichtsabnahme geringfügig. Endlich wurde die Gewichtszunahme festgestellt. Bei den ersten Versuchen wurde nach dem Verfahren von Wilke-Dörfurt und Rhein[1]) zur Kontrolle jeweils noch eine Kupferbestimmung ausgeführt. Diese erwies sich jedoch bald als überflüssig. Wie die folgenden Ergebnisse zeigen, war die Methode recht brauchbar.

b) Ergebnisse.

Tabelle 2.

Temperatur: 98° C.

1	2	3	4	5	6
Nr. des Versuchs	Zeit nach Beginn in Minuten	Gewicht des Sulfür-Sulfidgemisches in g		Aufgenommene Menge Schwefel im Mittel	Schwefel ber. für CuS in %
		I	II		
1	1	0,2686	—	0,0186	37,93
2	3	0,2747	—	0,0247	50,04
3	6	0,2824	—	0,0324	65,33
4	12	0,2914	—	0,0414	83,20
5	25	0,2977	0,2983	0,0480	96,31
6	30	0,2981	0,2989	0,0485	97,30
7	70	0,2982	0,2988	0,0485	97,30
8	120	0,2989	0,2991	0,0490	98,21
9	300	0,2996	0,3000	0,0498	99,88

[1]) E. Wilke-Dörfurt und U. Rhein, Z. analyt. Chem. **64** (1924), 380.

Zu Tabelle 2: Die Röhrchen wurden unter dauernder Drehung der Temperatur strömenden Wasserdampfes ausgesetzt. In der dritten Rubrik sind hier und in den folgenden Tabellen unter II die Werte von Doppelbestimmungen angegeben. Da die Analyse des Ausgangsmateriales einen Schwefelgehalt von 21;13%, also gegenüber dem Sulfür einen Mehrgehalt von 0,99% ergeben hatte, wurde dieser Betrag zu den aus Rubrik 5 errechneten Prozentgehalten addiert (Rubrik 6). Die Werte für die Versuche 1—5 wurden in einer zweiten Versuchsreihe ermittelt. Sie schließen sich, wie aus Fig. 2 und 3 zu ersehen ist, recht gut an die übrigen an.

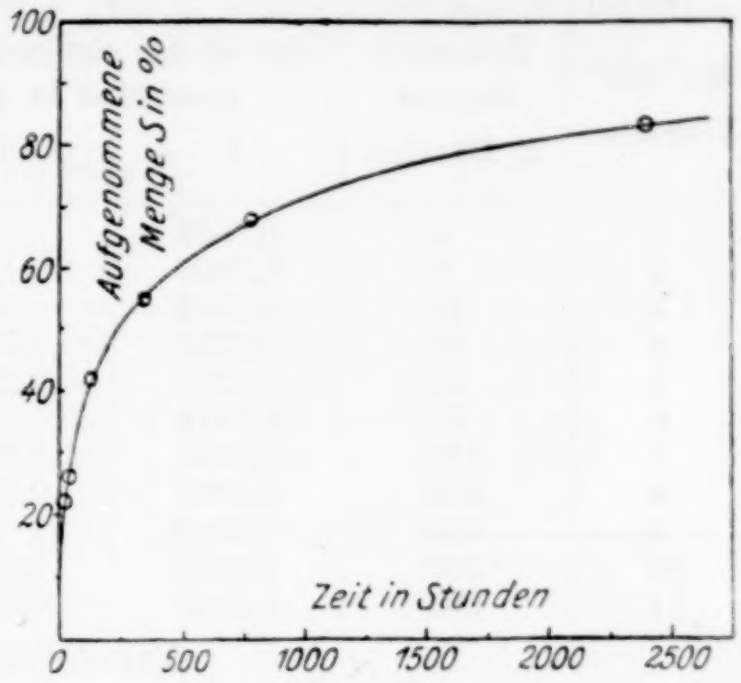


Fig. 2. Schwefelaufnahme von Kupfersulfür aus Schwefel–Schwefelkohlenstofflösung bei 25,4° C.

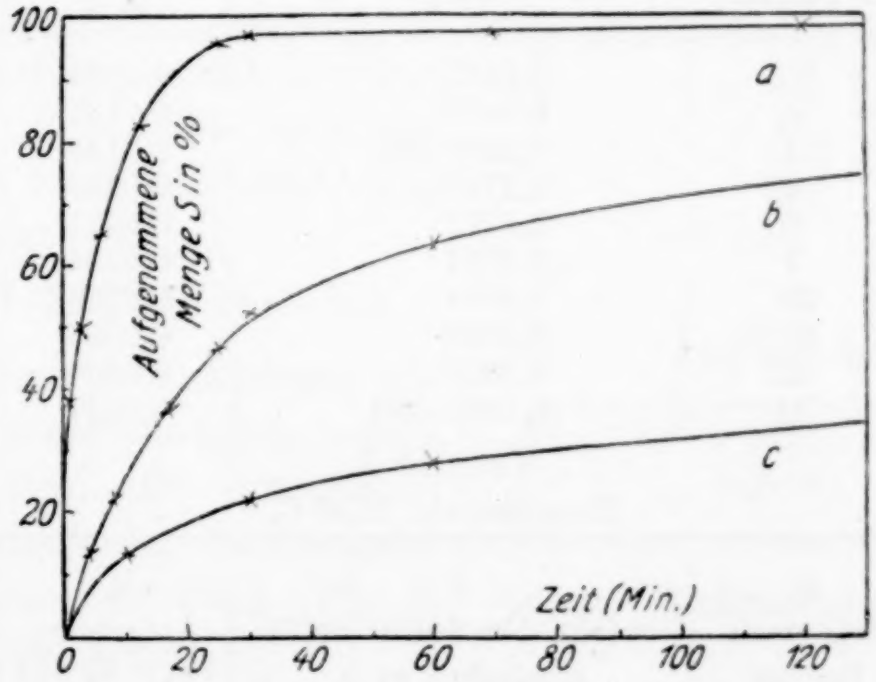


Fig. 3. Schwefelaufnahme von Cu_2S aus CS–S-Lösung. a) bei 98° C, b) bei 66° C, c) bei 51,8° C.

Zu Tabelle 3: Die Werte für die Versuche 1—4 wurden in einer zweiten Versuchsreihe ermittelt.

Zu Tabelle 4: Die Versuche 1 und 2 wurden getrennt von den übrigen ausgeführt. Bei Versuch 3 und 10 erfolgten Doppelbestimmungen.

Tabelle 3.

Temperatur: 66° C.

1 Nr. des Versuchs	2 Zeit nach Beginn in Minuten	3 Gewicht des Sulfür-Sulfidgemisches in g I	3 Gewicht des Sulfür-Sulfidgemisches in g II	4 Aufgenommene Menge Schwefel im Mittel	5 Schwefel ber. für CuS in %
1	4	0,2562	—	0,0062	13,30
2	8	0,2608	—	0,0108	22,44
3	17	0,2679	—	0,0179	36,54
4	25	0,2730	0,2728	0,0229	46,47
5	30	0,2763	0,2757	0,0260	52,62
6	60	0,2814	—	0,0314	63,34
7	150	0,2882	0,2880	0,0381	76,65
8	260	0,2897	0,2917	0,0407	81,81
9	320	0,2908	—	0,0408	82,01
10	380	0,2918	0,2916	0,0417	83,80
11	800	0,2947	0,2955	0,0451	90,55

Tabelle 4.

Temperatur: 57,8° C.

1 Nr. des Versuches	2 Zeit nach Beginn in Stunden	3 Gewicht des Sulfür-Sulfidgemisches in g	4 Aufgenommene Menge Schwefel in g	5 Schwefel ber. für CuS in %
1	1/6	0,2565	0,0065	13,90
2	1/2	0,2606	0,0106	22,04
3	1	0,2636 (32)	0,0134	27,60
4	4	0,2742	0,0242	49,05
5	6	0,2772	0,0272	55,00
6	7	0,2784	0,0284	57,39
7	23	0,2868	0,0368	74,07
8	45	0,2889	0,0389	78,24
9	52	0,2900	0,0400	80,42
10	70	0,2944 (49)	0,0447	89,75

Tabelle 5.

Temperatur: 25,4° C.

1 Nr. des Versuchs	2 Zeit nach Beginn in Stunden	3 Gewicht des Sulfür-Sulfidgemisches in g I	3 Gewicht des Sulfür-Sulfidgemisches in g II	4 Aufgenommene Menge Schwefel im Mittel	5 Schwefel ber. für CuS in %
1	1/2	0,2545	—	0,0045	9,93
2	1 1/2	0,2546	—	0,0046	10,12
3	20	0,2611	—	0,0110	22,83
4	26	0,2616	—	0,0116	24,03
5	44	0,2620	0,2633	0,0127	26,21
6	115	0,2700	0,2713	0,0207	42,10
7	283	0,2777	0,2773	0,0275	55,60
8	785	0,2833	0,2839	0,0336	67,71
9	2377	0,2916	0,2916	0,0416	83,60

Durch Interpolation wurden aus den Kurven die Zeiten z ermittelt, nach denen 20% Umsatz erreicht war. Diese Zeiten, sowie die Logarithmen ihrer reziproken Werte, desgleichen die betreffenden reziproken absoluten Temperauten sind in Tabelle 6 zusammengestellt.

Tabelle 6.

t^0	T	$1/T \cdot 10^3$	Z in Min.	$-\log Z$
98	371	2,695	0,25	+ 0,602
66	339	2,94	6,5	− 0,813
51,8	324,8	3,08	23	− 1,362
25,4	298,4	3,35	700	− 2,845

Unter Berücksichtigung der bei 98 und 25,4° ausgeführten Versuche ergibt sich als Differenz der reziproken absoluten Temperatur 0,655, und als Unterschied der der log z-Werte 3,447. Dann ist:

$$\Delta \log z / \Delta \frac{1}{T} = 3{,}447/0{,}655 = 5{,}263.$$

Durch Multiplikation mit der Gaskonstanten $R = 1{,}985$ und mit 2,303 wegen des BRIGG'schen Logarithmus folgt:

$$Q_v = 4{,}571 \cdot 5{,}263 = 24{,}06 \text{ Cal.}$$

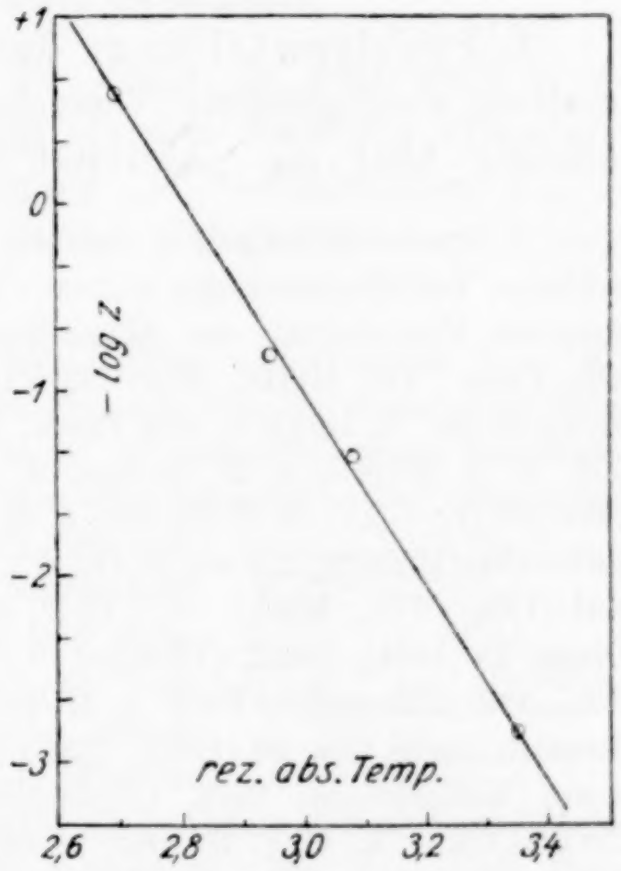


Fig. 4.

Trägt man die reziproken absoluten Temperaturen gegen $-\log z$ auf, so liegen alle ermittelten Werte innerhalb der Meßgenauigkeit auf einer Geraden (Fig. 4), deren Richtungstangens dem Wert 5,263 entspricht.

Die zur Ablösung beweglicher Schwefelatome im Kupfersulfidgitter nötige Energie ergibt sich daraus wie auf S. 173 ausgeführt zu 14,75 Cal.

Tübingen, *Chemisches Laboratorium der Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 13. Juli 1929.

Beiträge zur Kenntnis der Oxydhydrate. XVI. [1])

Zur Kenntnis der aktiven Eigenschaften der Eisenoxydhydrate.

Von Gustav F. Hüttig und Anton Zörner.

Mit 6 Figuren im Text.

1. Problemstellung: Im nachfolgenden wird über systematisch durchgeführte Versuchsreihen berichtet, welche eine Aufklärung über die „Aktivität“[2]) von Eisenoxydhydraten in der

[1]) Unsere Mitteilungen über die Oxydhydrate setzen vielfach die Kenntnis früherer Veröffentlichungen voraus. Zur leichteren Orientierung führen wir die folgende Numerierung der Abhandlungen ein: I. G. F. Hüttig, Z. anorg. u. allg. Chem. **114** (1920), 161—173 (Apparativ). — II. G. F. Hüttig u. E. von Schroeder, Z. anorg. u. allg. Chem. **121** (1922), 243—253 ($UO_3/H_2O/H_2O_2$). — III. G. F. Hüttig u. B. Kurre, Z. anorg. u. allg. Chem. **122** (1922) 41—50 (WO_3/H_2O). — IV. G. F. Hüttig u. B. Kurre, Z. anorg. u. allg. Chem. **126** (1923), 167—175 (MoO_3/H_2O, CrO_3/H_2O). V. G. F. Hüttig, Z. angew. Chem. **35** (1922), 391 (UO_3, WO_3, MoO_3). VI. G. F. Hüttig, Fortschr. d. Chem. Phys. u. phys. Chem. **18** (1924), 1—32 (Theorie). — VII. G. F. Hüttig, Koll.-Ztschr. **35** (1924), 337—339 (Theorie). — VIII. A. Gutbier, G. F. Hüttig u. H. Döbling, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **59** (1926), 1232 (SnO_2/H_2O). — IX. G. F. Hüttig u. H. Wehling, Kolloidchem. Beih. (Ambronnfestschrift) (1926), 354—367 (Apparativ, ZrO_2/H_2O). — X. G. F. Hüttig, Hochschulwissen 1927, Heft 5, 6, 7 (Theorie). — XI. G. F. Hüttig u. H. Döbling, Ber. d. Dtsch. chem. Ges. **60** (1927), 1029 bis 1031 (Polemik). — XII. G. F. Hüttig u. E. v. Wittgenstein, Z. anorg. u. allg. Chem. **171** (1928), 323—343 (Al_2O_3/H_2O). — XIII. G. F. Hüttig u. M. Lewinter, Z. angew. Chem. **41** (1928), 1034—1043 (Theorie, $CaO/CO_2/H_2O$). — XIV. G. F. Hüttig u. H. Garside, Z. anorg. u. allg. Chem. **179** (1929), 49—76 (Fe_2O_3/H_2O). — XV. G. F. Hüttig, S. Magierkiewicz u. I. Fichmann, Z. phys. Chem. Abt. A **141** (1929), 1—34 (ZrO_2, ThO_2, SnO_2, La_2O_3/H_2O).

[2]) Vgl. zu diesem Begriff: G. F. Hüttig und E. v. Wittgenstein, Z. anorg. u. allg. Chem. **171** (1928), 341, Abschn. 11. — Wir wollen künftighin als „thermische Aktivität“ diejenige gesamte Energiemenge bezeichnen, die frei wird, wenn ein Mol des betrachteten Systems in seinen stabilen Endzustand übergeht; in analoger Weise soll als „thermodynamische Aktivität“ die bei dem gleichen Vorgang im Maximum gewinnbare freie (d. h. in mechanische Arbeit umwandelbare) Energiemenge bezeichnet werden. Die „chemische“ und die „katalytische“ Aktivität eines Systems hat die Dimension einer

Abhängigkeit von ihrem Alter, ihrem Wassergehalt, ihren Herstellungs- und Alterungsbedingungen u. a. bezwecken. Als Vergleichsmaßstab wurde die katalytische Wirksamkeit der Präparate bei der Zersetzung einer Wasserstoffperoxydlösung gewählt; ferner wurde bei einigen Versuchsreihen gleichzeitig die Auflösungsgeschwindigkeiten in verdünnter Salzsäure bestimmt. Diese Untersuchungen schließen sich somit an die von G. F. Hüttig und H. Garside[1]) mitgeteilten an, wo insbesonders im Abschnitt 3 die experimentelle Anordnung, im Abschnitt 4 (Fig. 5, 6, 7 und 8) die experimentellen Ergebnisse und in den Abschnitten 9—12 ihre Deutung einzusehen ist.

Die Versuchsergebnisse waren die folgenden:

Die Versuchsreihe 1 hatte die Frage zu beantworten, inwieweit die im Verlaufe der Alterung ein und desselben Präparates bei der identischen Versuchsanordnung an verschiedenen Proben gleichen Alters gemessenen katalytischen Fähigkeiten reproduzierbar sind.

Es wurde nach der in der Arbeit von Hüttig und Garside (l. c., Abschnitt 2) angegebenen Arbeitsvorschrift ein Präparat von der Zusammensetzung $Fe_2O_3 \cdot 2{,}49\,H_2O$ hergestellt. Es wurden ferner 20 halbgeschlossene Glasröhren bereitgestellt und dann in jedes Glasrohr von dem Präparat so viel eingewogen, daß der Gehalt an Fe_2O_3 0,200 g betrug. Hierauf wurden alle Glasröhren zugeschmolzen und bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Der Inhalt von je 5 Glasröhren wurde am 14. bzw. 21. bzw. 41. bzw. 55. Tage auf seine katalytische Fähigkeit untersucht, indem in der stets gleichen Apparatur die Anzahl Minuten festgestellt wurden, die das Präparat braucht, um aus stets der gleichen Wasserstoffperoxydlösung 100 cm^3 Sauerstoff zu entwickeln. Die Ergebnisse dieser Beobachtung sind in der Fig. 1 eingetragen, indem hier (wie auch bei sämtlichen übrigen Figuren) auf der Abszissenachse die seit der Herstellung des Präparates verstrichene Zeit (Tage) und auf der Ordinatenachse die in obiger Weise defi-

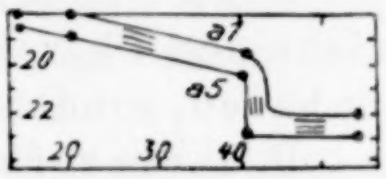


Fig. 1.

---

chemischen Reaktionsgeschwindigkeit; von der Umschreibung eines exakten Maßes soll hier einstweilen abgesehen werden; wenn auch die „chemische" und „katalytische" Aktivität als Ausdruck für die Geschwindigkeit, mit welcher das betreffende System mit einem zweiten System reagiert bzw. als Ausdruck für die Geschwindigkeit, die seine Anwesenheit irgendeiner Reaktion verleiht, vielfach einen ausgeprägten und technisch wichtigen selektiven Charakter hat, so darf deshalb doch nicht eine meist weitgehende Parallelität mit der „thermischen" und „thermodynamischen" Aktivität übersehen werden.

[1]) G. F. Hüttig u. H. Garside, Z. anorg. u. allg. Chem. **179** (1929), 49.

nierte Wirksamkeit (Minuten) eingetragen ist.[1]) Die höchsten, gemessenen Aktivitätswerte (entspricht der geringsten Minutenzahl) sind als (obere) Kurve a_1, die niedrigsten gemessenen Werte sind als Kurve a_5 verbunden, während die übrigen beobachteten Werte sich zwischen diesen beiden Grenzkurven einreihen.

Eine Verallgemeinerung der bei dieser Versuchsreihe angestellten Beobachtungen führt zu folgenden Sätzen:

A. Verschiedene Proben eines Präparates mit gleicher Vorgeschichte ergeben im allgemeinen befriedigende Übereinstimmung der unter gleichen Bedingungen beobachteten katalytischen Wirksamkeiten (vgl. hierzu D).

B. Der Alterungsvorgang eines Präparates ist im allgemeinen von einer sinkenden Tendenz seiner katalytischen Fähigkeiten begleitet.

Die am 14., 21, und 55. Tage gemessenen Werte weichen bei einer Gesamtdauer des Versuches von etwa 20 Minuten von dem Mittelwert höchstens um $\pm$ 0,5 Minuten ab. Eine größere Unregelmäßigkeit weisen die Messungen des 41. Tages auf, indem die eine Probe eine wesentlich geringere Aktivität (23 Minuten) aufweist als die übrigen vier Proben (20 Minuten). Indessen muß diese Beobachtung — wie aus den gezeichneten Kurven ersichtlich ist — keineswegs eine Verletzung des Satzes A. bedeuten. Jedenfalls führt sie zu diesen beiden Folgerungen:

C. Die Abnahme der katalytischen Wirksamkeit braucht nicht den Charakter einer kontinuierlichen Veränderung zu haben, sondern vermag sich ruckweise zu vollziehen.

D. Diese ruckweisen Veränderungen der katalytischen Fähigkeiten müssen nicht in allen Teilen ein und desselben Präparates vollkommen gleichzeitig oder im gleichen Ausmaße vor sich gehen. Hierdurch erfährt der Satz A. eine gewisse Einschränkung.

Die Versuchsreihe 2 soll den Unterschied in den Veränderungen der katalytischen Wirksamkeiten von Präparaten zeigen, welche bei verschiedenen Temperaturen altern.

Zu diesem Zwecke wurde ein Präparat, das nach der gleichen Herstellungsvorschrift entstanden war, wie das bei der Versuchsreihe 1 benützte, bis zu einer Zusammensetzung $Fe_2O_3 \cdot 1{,}12\,H_2O$ entwässert, was eine vorübergehende Steigerung der Temperatur bis zu 60° C erforderte. Das Gesamtpräparat wurde in zwei Teile geteilt, von denen der eine Teil bei 15° C, der andere bei 30° C alterte. Die

[1]) Auf eine tabellarische Wiedergabe sämtlicher Versuchsdaten ist in dieser Mitteilung verzichtet worden. Diese Tabellen können eingesehen werden bei A. Zörner, Dissertation, Prag, Deutsche Technische Hochschule 1929.

Aufbewahrung erfolgte in luftdicht abgeschlossenen Gefäßen, die Einwage zu jedem katalytischen Versuch betrug ebenso wie bei der Versuchsreihe 1 stets 0,200 Fe_2O_3 und wurde erst unmittelbar vor dem Versuche selbst von der Hauptmenge abgesondert. Die Versuchsergebnisse sind in der gleichen Weise, wie dies vorher beschrieben wurde, in der Fig. 2 eingetragen, wobei die (gestrichelte) Kurve *b* die Werte des bei 15° C alternden Präparates, die (voll ausgezogene) Kurve *c* die Werte des bei 30° C alternden Präparates angibt.

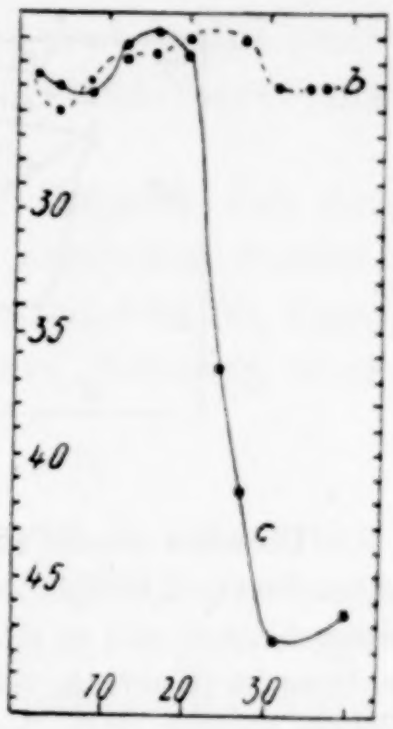


Fig. 2.

Man entnimmt diesem Versuche, daß sich die beiden Alterungsreihen in den ersten 20 Tagen in bezug auf ihre katalytische Wirksamkeit praktisch nicht unterscheiden und daß dann die unter B. und C. angeführten Sätze eine weitgehende Bestätigung erfahren. Darüber hinaus lassen sich die beiden folgenden Sätze entnehmen:

E. Ein Präparat, das bei höheren Temperaturen altert, zeigt eine raschere Abnahme seiner katalytischen Fähigkeiten, als das gleiche, bei niedrigerer Temperatur alternde Präparat.

F. Ein Präparat kann im Verlaufe seiner Alterung auch vorübergehend Anstiege der katalytischen Aktivität aufweisen, welche Erscheinung sich als ein „Pendeln" der allgemeinen Aktivitätsabnahme überlagert.

Die Versuchsreihe 3 soll die katalytische Wirksamkeit gleicher Präparate bei verschiedenem Wassergehalt in der Abhängigkeit von ihrem Alter dartun. Gleichzeitig wird auch der Alterungsweg zweier Präparate bei gleichem Wassergehalt, aber unter verschiedenen Alterungsbedingungen für Vergleichszwecke untersucht.

Ein Teil des abermals nach der bei der Versuchsreihe 1 angegebenen Arbeitsvorschrift hergestellten Präparates wurde durch Trocknen an der Luft unter vorübergehendem Erwärmen bis 90° C bis zu der Zusammensetzung $Fe_2O_3 \cdot 0{,}67\,H_2O$ (Kurve *d*, voll ausgezogen) entwässert. Ein anderer Teil des gleichen Präparates wurde durch Trocknen an der Luft und kurzes Erwärmen bis 70° bis zu der Zusammensetzung $Fe_2O_3 \cdot 0{,}91\,H_2O$ (Kurve *e* gestrichelt) entwässert. Wieder ein anderer Teil des Präparates wurde nach dem Trocknen an der Luft und ganz kurzem Erhitzen bis 70° bis zu der Zusammensetzung $Fe_2O_3 \cdot 1{,}29\,H_2O$ (Kurve *f*, voll ausgezogen) gebracht und noch einem anderen Teil wurde durch bloßes Trocknen an der Luft bei Zimmertemperatur die Zusammensetzung $Fe_2O_3 \cdot 2{,}08\,H_2O$ (Kurve *g*, voll ausgezogen) gegeben. Sämtliche so hergestellte Präparate wurden auf eine größere Anzahl von Glasröhren verteilt und ein-

geschmolzen; der Inhalt einer jeden dieser Glasröhren betrug wieder 0,200 g Fe_2O_3 und diente den Bestimmungen der katalytischen Wirksamkeit nach Ablauf bestimmter Zeiten, während welcher sämtliche eingeschmolzenen Präparate unter den ganz gleichen Bedingungen bei Zimmertemperatur alterten. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in der gleichen Weise wie früher als Kurven mit der obigen zu jedem Präparat beigefügten Bezeichnung in der Fig. 3 aufgenommen.

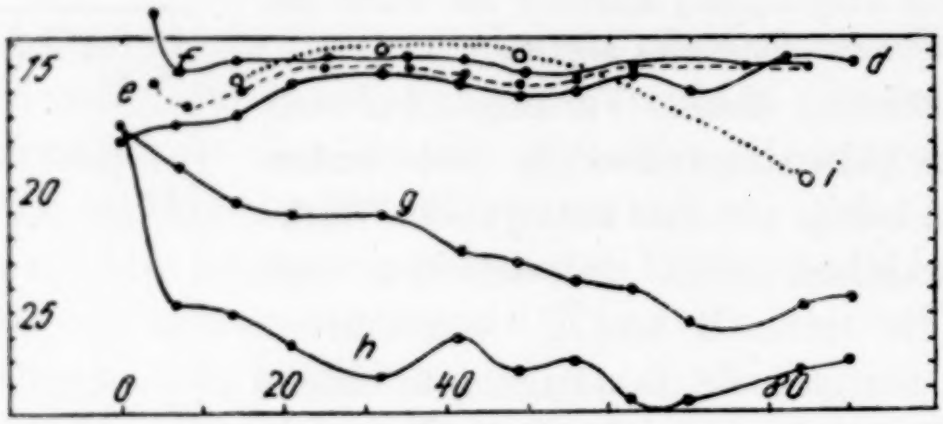


Fig. 3.

Überdies wurde eine Anzahl Röhrchen, welche die Einwagen des Präparates $Fe_2O_3 \cdot 2{,}08\,H_2O$ enthielten, vor dem Einschmelzen mit je 5 cm^3 Wasser überschichtet und so der Verlauf der Alterung bei Aufbewahrung unter Wasser untersucht (Kurve *h*, voll ausgezogen). Schließlich wurde ein Teil der ursprünglichen Fällung nach dem Auswaschen nicht getrocknet, sondern in seiner Gesamtheit mit Wasser überschichtet; hiervon wurden von Zeit zu Zeit Mengen, enthaltend 0,200 g Fe_2O_3, entnommen und den katalytischen Versuchen zugeführt (Kurve *i*, punktiert).

Zunächst sieht man auch in dieser Versuchsreihe vor allem die Sätze B. und F. bestätigt. Ein Vergleich der Kurven *d*, *e*, *f*, *g*, *i* läßt folgenden Schluß zu:

G. Wenn man das vorliegende Präparat durch Trocknen auf verschiedenen Wassergehalt bringt, so zeigen die katalytischen Wirksamkeiten der Präparate mit einem Wassergehalt, der etwas höher als $Fe_2O_3 \cdot 2\,H_2O$ ist ein Minimum, die Präparate mit einem Wassergehalt etwas oberhalb $Fe_2O_3 \cdot 1\,H_2O$ hingegen ein Maximum.

Für eine solche Zusammenfassung wären die Ergebnisse der Versuchsreihe 3 vielleicht nicht ausreichend. Indessen wurde dieser Satz bereits früher auch auf Grundlage der Ergebnisse von Hüttig und Garside (l. c., S. 69) aufgestellt. Einige Vorsicht ist lediglich bei der Beurteilung des Aktivitätsmaximums bei $Fe_2O_3 \cdot 1\,H_2O$ notwendig, indem das Absinken der Aktivitätswerte in der Richtung zu den Präparaten mit kleinerem Wassergehalt allenfalls auch einem fortgeschrittenen Alterungsgrad zugeschrieben werden könnte, der durch die vorübergehende Anwendung höherer Temperaturen bei

der Herstellung dieser wasserarmen Präparate wohl denkbar wäre; überdies nehmen die hier verglichenen Präparate ($Fe_2O_3 \cdot 1{,}29\,H_2O$, $Fe_2O_3 \cdot 0{,}91\,H_2O$, $Fe_2O_3 \cdot 0{,}67\,H_2O$), etwa nach dem 20. Tage praktisch identische Aktivitätswerte an.

Der Vergleich der Kurven *g* und *h* lehrt:

H. Ein unter Wasser alterndes Präparat zeigt mit der Zeit ein rascheres Absinken der Aktivitätswerte als das gleiche an der Luft alternde Präparat.

Dieser Satz kann einstweilen nur für unser Präparat von der Zusammensetzung $Fe_2O_3 \cdot 2{,}08\,H_2O$ als erwiesen angesehen werden. Indessen zeigt das Absinken der Kurve *i* etwa nach dem 60. Tage, daß auch hier der große Wasserüberschuß in der Richtung einer raschen Aktivitätsverminderung wirkt.

Ein Vergleich der Kurven *h* und *i* zeigt:

I. Ein Präparat, welches bis zu einem bestimmten Grade entwässert und dann wieder in einem Überschuß von Wasser aufgeschlämmt wurde, zeigt nicht wieder die Aktivitätswerte des ursprünglichen ungetrockneten Präparates. Eine Annäherung dieser Werte tritt allenfalls erst in einem höheren Alter ein. Das wieder bewässerte Präparat zeigt die Erscheinung des „Pendelns“ (vgl. F) relativ stark.

Die Versuchsreihe 4 hat die Aufgabe, bei Präparaten, die sich untereinander nur durch den Wassergehalt unterscheiden, den Alterungsverlauf während eines langen Zeitraumes durch möglichst häufige Bestimmungen zu verfolgen.

In der gleichen Weise wie bisher wurden die folgenden drei Präparate hergestellt: $Fe_2O_3 \cdot 1{,}36\,H_2O$ (Kurve *k*, punktiert), $Fe_2O_3 \cdot 3{,}01\,H_2O$ (Kurve *l*, voll ausgezogen) und $Fe_2O_3 \cdot 5{,}67\,H_2O$ (Kurve *m*, gestrichelt). Bei der Entwässerung war es nur bei dem erstgenannten Präparat notwendig, die Zimmertemperatur vorübergehend bis 60° C zu steigern. Größere Mengen dieser Präparate wurden in gut verschlossenen Gefäßen in einem Thermostaten dauernd bei 0° C aufbewahrt und die Einwage, entsprechend einer Menge 0,200 g Fe_2O_3, wurde jedesmal unmittelbar vor der Messung vorgenommen. Die Ergebnisse sind in der Fig. 4 aufgenommen, wobei der letzte Teil der Kurve *l*, die sich insgesamt über 240 Tage erstreckte, aus Raummangel weggelassen ist.

Diese Versuchsergebnisse bestätigen vollkommen die Sätze B., C., D. und F. und gleichfalls recht weitgehend den Satz G. Darüber hinaus läßt sich der Satz, der auch schon aus den Experimenten von Hüttig und Garside (l. c.) gefolgert werden konnte, aufstellen:

K. Die Erscheinung des „Pendelns“ der Aktivitäten mit der Zeit ist bei den Präparaten, deren Wassergehalt

in der Nähe einer Zusammensetzung $Fe_2O_3 \cdot 1\,H_2O$ liegt, am deutlichsten.

Hierbei muß jedoch der plötzliche Anstieg der Kurve *m* zwischen dem 12. und 14. Tage vorsichtig beurteilt werden, indem vom 13. Tage ab dieses Präparat einem anderen Vorratsgefäß entnommen wurde. Es ist dies ein Hinweis, daß die unter D. zusammengefaßten Erscheinungen ihre Ursache in einem ungleichmäßigen Altern der an der Oberfläche liegenden Schichten gegenüber den inneren Schichten haben könnten oder daß wiederholte mechanische Erschütterungen den Alterungsprozeß beeinflussen.

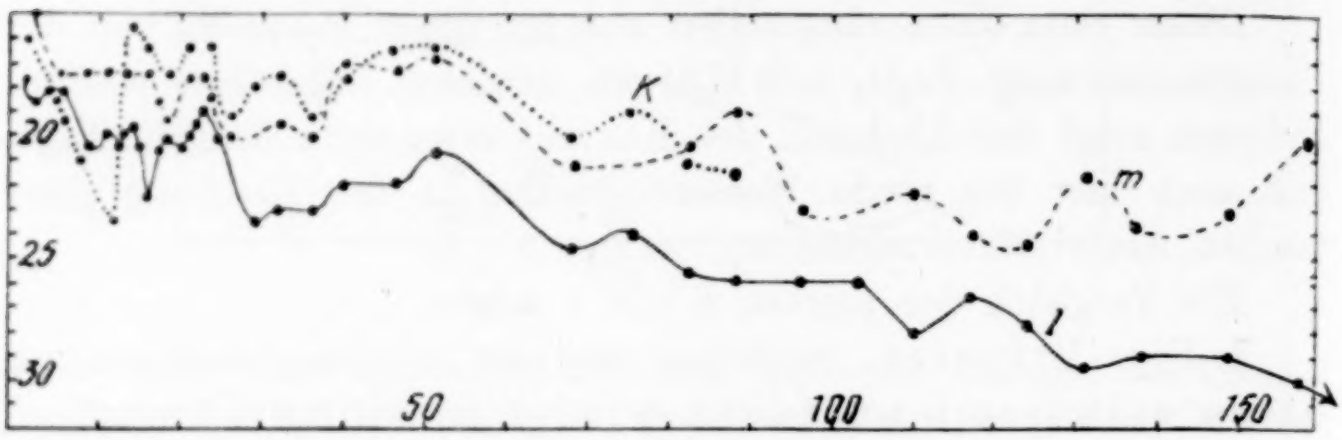


Fig. 4.

Die Versuchsreihe 5 hatte, abgesehen von der auch schon früher erfolgten Prüfung der Reproduzierbarkeit der katalytischen Messungen an identischen Präparaten vom gleichen Alterungsgrade und gleicher Alterungsgeschichte, die Auflösungsgeschwindigkeiten zu bestimmen, um ein Urteil über deren Reproduzierbarkeit und deren Beziehung zu den katalytischen Aktivitäten zu ermöglichen.

Es wurde in der gleichen Weise wie bei allen bisherigen Versuchen ein Präparat von der Zusammensetzung $Fe_2O_3 \cdot 0{,}883\,H_2O$ hergestellt (vorübergehendes Erhitzen bis 90° C) und dieses wurde in der analogen Weise, wie bei Versuchsreihe 1 beschrieben, in einzelnen abgewogenen Portionen der Alterung bei 20° C überlassen. — Jede Bestimmung der katalytischen Wirksamkeit wurde

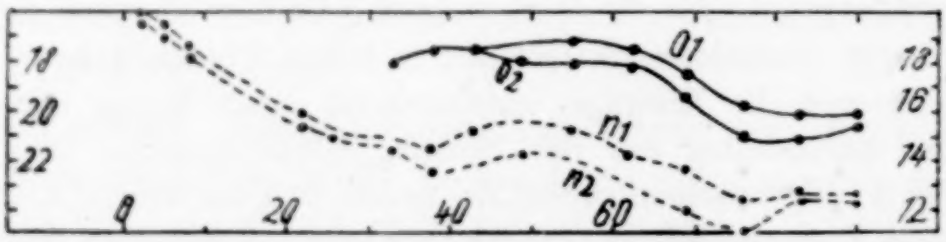


Fig. 5.

im gleichen Zeitpunkt an zwei Portionen ausgeführt. Die Ergebnisse dieser beiden Reihen sind in der Fig. 5 als Kurve n_1 bzw. n_2 eingetragen. Von je zwei anderen Portionen wurden in dem gleichen Zeitpunkt auch die Auflösungsgeschwindigkeiten bestimmt. Als Vergleichmaß wurde die Anzahl Prozente des eingewogenen Eisens festgestellt, das bei stets gleichbleibender Behandlung nach Ablauf einer halben Stunde in 1000 cm^3 einer 0,5-normalen Salzsäure in Lösung ging. Diese

Prozentzahlen sind als Ordinate auf der rechten vertikalen Seite des die Figur umschreibenden Rechtecks eingetragen; die zugehörigen Messungsergebnisse sind durch die Kurven o_1 und o_2 wiedergegeben.

Diese Versuchsreihe bringt zunächst eine Bestätigung der Sätze A., B. und F. Darüber hinaus lehrt sie aber in Übereinstimmung mit den früheren Ergebnissen von HÜTTIG und GARSIDE (l. c.):

L. Die katalytischen Wirksamkeiten und die Auflösungsgeschwindigkeiten zeigen im Verlaufe der Alterung ein und desselben Präparates im weitesten Maße den gleichen Verlauf.

Die gemeinschaftliche Ursache ist unverkennbar. Erklärungen der katalytischen Fähigkeiten und Veränderungen, die nicht gleichzeitig auch Erklärungen der Auflösungsgeschwindigkeiten (und wohl allgemein der Reaktionsfähigkeiten) des Katalysators zu sein vermögen, dürften schwerlich befriedigen. Umgekehrt strebt die aufgelöste Menge in verhältnismäßig kurzer Zeit einem oberen Grenzwert zu (darüber liegen hier systematische Untersuchungsergebnisse vor), der begreiflicherweise als Charakteristik der „Löslichkeit" des betreffenden Stoffes registriert wird. Es werden auch hier die Erklärungsversuche, die nicht gleichzeitig eine Erklärung des katalytischen Verhaltens geben, unbefriedigend bleiben.

Die Versuchsreihe 6 kontrolliert die Ergebnisse der Versuchsreihe 5, stellt sich aber darüber hinaus die Aufgabe, durch gleichzeitige Verwendung eines Katalysators von konstantem Wirkungsgrad die Konstanz der Versuchsanordnung sowie des reagierenden Wasserstoffperoxyds, des Einflusses der Gefäßwandungen u. a. zu prüfen.

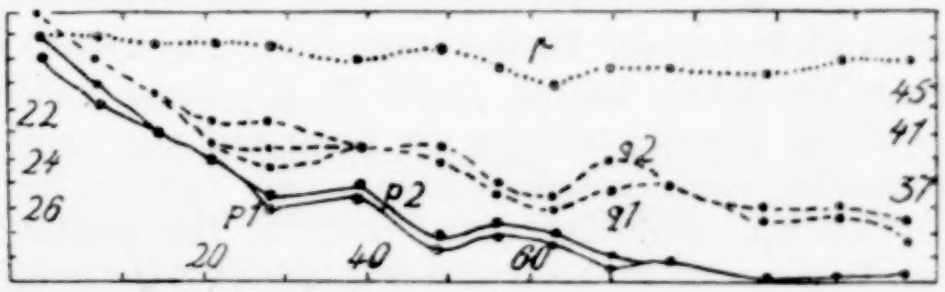


Fig. 6.

Ein in der gleichen Weise wie bei allen bisherigen Versuchen hergestelltes Präparat von der Zusammensetzung $Fe_2O_3 \cdot 2{,}025\,H_2O$ wurde ebenso geprüft wie das entsprechende Präparat der Versuchsreihe 5. Hierbei wurde jede katalytische Messung durch drei Einzelbestimmungen festgelegt. Die Ergebnisse bezüglich der katalytischen Wirksamkeiten sind in der Fig. 6 (in der gleichen Weise wie in der Fig. 5) durch die Kurven q_1 bzw. q_2, die Auflösungsgeschwindigkeiten durch die Kurven p_1 bzw. p_2 mitgeteilt. Die Ausschaltung aller Einflüsse, die

nicht von dem Präparat selbst herrühren, wurde dadurch geprüft, daß ein Mangandioxydpräparat, dessen von der Zeit unabhängige katalytische Wirksamkeit festgestellt wurde, zwischen je zwei gleichen Versuchen die Konstanz aller äußeren Umstände erwies. Die Zahl der Minuten, die eine stets gleichbleibende Menge dieses Präparates benötigte, um 100 cm^3 Sauerstoff zu entwickeln, war stets $4{,}65 \pm 0{,}15$. In der gleichen Absicht wurden auch Zwischenversuche mit einem Eisenoxydhydratpräparat von einer von der Zeit nur wenig abhängigen katalytischen Wirksamkeit durchgeführt. Diese letzteren Ergebnisse sind in der Fig. 6 als Kurve *r* aufgenommen.

Diese Versuchsreihe bestätigt die Sätze A., B., C., D., F. und — was besonders betont sei — auch L. Darüber hinaus zeigen sie aber, daß sämtliche hier hervorgehobenen Veränderungen der Aktivitäten ihre Ursache in den Veränderungen des untersuchten Präparates selbst und nicht in irgendwelchen außerhalb desselben liegenden unkontrollierbaren Einflüssen haben.

Da es sich hier bei der Feststellung der Gesetzmäßigkeiten vielfach um Erfassung statistischer Wahrheiten handelt, sind in den Figg. 1 bis 6 (abgesehen von der wohl belanglosen Kürzung der Kurve *l*) sämtliche von uns für die angegebene Fragestellung durchgeführten Versuche und Einzelergebnisse eingetragen.

Die Versuchsreihe 7 wurde zwecks Studiums des Einflusses eines von dem Katalysator festgehaltenen oder in dem zu katalysierenden Gemisch enthaltenen Elektrolyten auf den Verlauf des katalytischen Vorganges durchgeführt.

Alle nachfolgenden Angaben beziehen sich stets wieder auf solche Präparatmengen, die 0,200 g Fe_2O_3 enthalten. Die den einzelnen Präparaten in Klammern beigefügten Zahlen bezeichnen wieder die Anzahl Minuten, die erforderlich sind, um aus den bisher unter den gleichen Umständen verwendeten Wasserstoffperoxydlösungen 100 cm^3 Sauerstoff zu entwickeln. a) Ein nach E. Wedekind und W. Albrecht[1]) durch Oxydation einer alkoholischen Lösung von Eisenpentacarbonyl mit Wasserstoffperoxyd hergestellter elektrolytfreier Niederschlag wurde an der Luft bis zu der Zusammensetzung $Fe_2O_3 \cdot 3{,}96\,H_2O$ getrocknet. 1. Tag (16,4), 6. Tag (22,0), 10. Tag (23,2). b) Ein durch Fällung mit Ammoniak aus wäßriger Eisenchloridlösung bei Gegenwart von Ammonchlorid erhaltener Niederschlag wurde unausgewaschen an der Luft bis zur Zusammensetzung $Fe_2O_3 \cdot 3{,}97\,H_2O$ getrocknet (15,8; 16,3). c) Der gleiche Niederschlag wurde vor dem Trocknen bis zur analytischen Chlorfreiheit gewaschen und dessen Wirksamkeit am 3. Tage nach der Fällung festgestellt, innerhalb einer Aufschlämmung von reinem Wasser (17,5, 17,8), einer 0,1 n-Lösung von Ammoniumchlorid (16,1, 16,4), von Kaliumchlorid (14,3) und von Kaliumsulfat (13,3, 13,3).

Ein Einfluß des adsorbierten Elektrolyten auf die Größe der Wirksamkeit ist hier nicht feststellbar, die Anwesenheit eines Elektrolyten in der Reaktionsflüssigkeit scheint die katalytische Wirksamkeit

[1]) E. Wedekind u. W. Albrecht, Ber. 60 (1927), 2242; 59 (1926), 1726.

im mäßigen Umfange herabzusetzen. Zur Beurteilung der Frage, ob die Erscheinungen C., D. und F. bei vollständiger Abwesenheit eines Elektrolyten ausbleiben, langt das vorliegende experimentelle Material nicht aus.

Die Versuchsreihe 8 sollte Anhaltspunkte geben über die katalytischen Fähigkeiten in der Abhängigkeit von den Herstellungsbedingungen der Präparate.

a) Rotes Eisenoxydhydrat, hergestellt durch Fällung einer wäßerigen Eisenchloridlösung mit Ammoniak in der Kälte, ergab am 8. Tage nach der Fällung den Wert von 17,2 Minuten, wohingegen ein nach der gleichen Vorschrift hergestelltes Präparat nach 29jähriger Alterung[1]) unter den gleichen Bedingungen während 90 Minuten nur 10 cm³ Sauerstoff zu entwickeln vermochte. — b) Gelbes Eisenoxydhydrat, hergestellt nach Tomasi durch Fällung von Eisen(2)-sulfat mit Natriumcarbonat und gleichzeitiger Oxydation mit Kaliumchlorat, vermochte in 60 Minuten nur 20 cm³ Sauerstoff zu entwickeln; ein gleiches Präparat, das jedoch während 28 Jahren in verschlossenen Gefäßen alterte[1]), zeigte eine verhältnismäßig nur geringe Veränderung seiner katalytischen Aktivität, indem es während 60 Minuten 14,6 cm³ Sauerstoff entwickelte. Eine 0,5-n. Salzsäure vermag von diesem Präparat im Verlaufe einer halben Stunde noch keine analytisch nachweisbaren Eisenmengen zu lösen. — c) Wir haben in gleicher Weise gefunden, daß die Aktivität von Goethit noch geringer ist, als bei den vorigen Präparaten.

M. Die gelben Eisenoxydhydrate zeigen also bei diesen Orientierungsversuchen von ihrer Entstehung an nur eine geringe Aktivität, die sich auch nach längerer Zeit kaum wesentlich ändert. Nur die frisch bereiteten roten Eisenoxydhydrate zeigten die bekannte große Aktivität, die aber im allgemeinen verhältnismäßig rasch mit der Zeit abklingt und schließlich Werte annimmt, die erheblich tiefer, als die an den gelben Eisenoxydhydraten gemessenen sind.[2])

Die Versuchsreihe 9 erbrachte den Beweis, daß sämtliche in dieser Arbeit niedergelegten Versuchsergebnisse unabhängig sind

---

[1]) Präparate, die etwa im Jahre 1900 von O. Ruff nach dieser Vorschrift hergestellt wurden. Wir möchten nicht versäumen, Herrn Ruff für die Überlassung zahlreicher solcher, in kurzer Zeit nicht herstellbarer Präparate auch an dieser Stelle unseren herzlichsten Dank auszusprechen.

[2]) Die Veröffentlichung von Untersuchungen, die sich mit der Festigkeit der Wasserbindung in den verschiedenen künstlichen und natürlichen Eisenoxydhydraten befassen, ist für die nächste Zeit von uns beabsichtigt.

von der Vorbehandlung des Glases, des Zersetzungskolbens, der Anwesenheit von Tonstücken u. a. m.

Die Versuchsreihe 10 sollte den Einfluß mechanischer Erschütterungen auf die katalytische Wirksamkeit prüfen.

Ein Präparat, welches in der gleichen Weise hergestellt war, wie die bei der Versuchsreihe 1 verwendeten, wurde auf die Zusammensetzung $Fe_2O_3 \cdot 3{,}64\,H_2O$ gebracht und wie früher in Glasröhrchen eingewogen und eingeschmolzen. 1. Tag (14,0), 4. Tag in Ruhe gealtert (15,3, 15,6), 4. Tag nach vorausgegangenem 48stündigem Schütteln (15,2, 15,5).

Demnach wäre in diesem Fall kein Einfluß der mechanischen Erschütterung nachweisbar. Indessen ist es immer noch möglich und wahrscheinlich, daß ein solcher wesentlicher Einfluß etwa bei Präparaten, die von selbst starke Alterungsänderungen aufweisen, vorhanden ist.

Eine Verallgemeinerung der aus unseren experimentellen Ergebnissen abgeleiteten und mit A. bis M. bezeichneten Sätze auf andere Katalysatorengruppen oder auf das gesamte Gebiet der katalytischen Erscheinungen wird nicht bei allen diesen Aussagen in dem gleichen Umfang möglich sein. Auch die allgemeineren Sätze A., B., C., D., E. und L. sind kaum einer uneingeschränkten Übertragung fähig, indem z. B. auf anderen Gebieten die Aktivitäten in bezug auf bestimmte Vorgänge innerhalb der gleichen Alterungsreihe möglicherweise ein selektives Maximum aufweisen. Die Erklärungen, die wir früher (Hüttig und Garside, l. c., S. 72—76, Abschnitt 11 und 12) unter Berücksichtigung der individuellen Eigentümlichkeiten des Systems Fe_2O_3/H_2O gegeben haben, glauben wir auch nach Abschluß dieser wesentlich weitergehenden experimentellen Untersuchungen unverändert aufrechterhalten zu sollen.

Andererseits glauben wir, daß in den hier mitgeteilten Experimentalergebnissen und den von uns hervorgehobenen Merkmalen auch allgemeine Charakteristika bezüglich des Wesens der Katalysatoren, ihrer Wirkungsweise und ihrer Veränderlichkeit enthalten sind. Die in der letzten Zeit aufgekommenen Erklärungen, in deren Mittelpunkt der Begriff der „Aktivitätszentren“ von H. S. Taylor oder der diesem ähnlichen Begriff der „Lockerstellen“ von A. Smekal steht[1]), befriedigen auch die hier mitgeteilten Beobachtungen auf das beste.

[1]) Vgl. darüber den zusammenfassenden Bericht der 34. Hauptversammlung der Deutschen Bunsengesellschaft in Berlin, Mai 1929, mit dem Verhandlungsthema „Heterogene Katalyse“. Z. Elektrochem. **35** (1929), 572 und insbesonders die Diskussion zum Vortrag Smekal, woselbst ein Teil unserer Ergebnisse zu dem vorgetragenen Vorstellungskreis in Beziehung gesetzt wird.

Das Altern eines jeden Systems, an dessen Endzustand feste Phasen beteiligt sind, besteht in Kristallisationsvorgängen, die die einzelnen Atome zu den endgültigen stabilen geordneten Aggregaten zusammenfassen. Solche Vorgänge können nach Art einer unterkühlten Flüssigkeit unter dem Einfluß von Keimen (z. B. etwa anhaftender Elektrolyt) oder durch schwer kontrollierbare mechanische Erschütterungen oder unter dem Einfluß einer erhöhten Temperatur (Erscheinung E) plötzlich und zu einem nicht streng reproduzierbaren Zeitpunkt einsetzen und größere Teile erfassen (Erscheinungen C und D). Angesichts der großen Viscosität amorpher Systeme und der meist nicht porenfreien Raumerfüllung wird jedoch ein stetiger langsam fortschreitender Ordnungsvorgang den Grundcharakter bestimmen (Erscheinung B). Sind die die katalytischen Wirksamkeiten bedingenden Aktivitätszentren mit den Spitzen und Graten von Gebirgen vergleichbar, so ergibt sich weiter ein erstes aber sehr brauchbares Bild, wenn man das Altern des Präparates etwa mit dem Altern eines Planeten vergleicht. Die bei der Erstarrung entstehenden Gebirgsgipfel müssen mit der Zeit einem allgemeinen, mit einer Verringerung an freier Energie verbundenen Nivellierungsprozeß zum Opfer fallen, sich also ihrer Zahl und Bedeutung nach ständig vermindern (Erscheinung B). Zwischendurch werden jedoch auch neue Gebirgsfalten entstehen können, die bei dem gewählten Bild einer mehr ruckweise ansteigenden und mit der Zeit wieder absinkenden Aktivitätsvermehrung vergleichbar sind (Erscheinung F). Das allmähliche Absinken der Aktivität würde also der langsamen Abbröckelung der Gebirge, etwa infolge der Erosionstätigkeit des Wassers, hingegen würden die ruckweisen Veränderungen der Aktivität, sowohl im Sinne einer Vermehrung als auch Verminderung, den tektonischen Katastrophen entsprechen. Das Eintreten solcher plötzlicher revolutionsartiger Steigerungen der Aktivität wird bei solchen Systemen die größte Wahrscheinlichkeit haben, die sich auf einer Linie entwickelt haben, auf welcher nicht ihr endgültiger stabiler Endzustand liegt. — Ein Präparat des Systems Fe_2O_3/H_2O, das bei Zimmertemperatur den Alterungsweg in der Richtung gegen kristallisierten Hämatit (Fe_2O_3) nebst freiem Wasser beschritten hat, wird diese Erscheinungen relativ stärker zeigen, da es sich mit der Zeit auf diejenige Alterungslinie umlagern muß, die zum stabilen Endprodukt — das ist hier der Goethit $Fe_2O_3 \cdot 1\,H_2O$ — führt. [Von diesem Standpunkt lassen sich die Erscheinungen G., H., I. und insbesonders K. erklären, wie dies im wesentlichen auch schon früher (l. c.) geschehen ist.] Ist jedoch

ein Präparat in einer Alterungsreihe, die nicht zu seinem stabilen Endprodukt führt, schon sehr weit vorgeschritten, so daß es ein hoher, bereits schwer überschreitbarer Energieberg von seinem stabilen Endzustand trennt, dann sinkt die Wahrscheinlichkeit des Eintreffens solcher Umlagerungen. Ein vollkommen zu Ende kristallisierter Hämatit wird sich mit dem darüber stehenden freien Wasser nur noch schwer zu der stabilen Anordnung des Goethits umlagern. Das „gelbe Eisenoxydhydrat", welches sofort bei seiner Entstehung das stabile Endprodukt Goethit darstellt, hat von Anfang an auch nur eine geringe Aktivität, die sich auch im Verlaufe langer Zeiten nur wenig ändert (Erscheinung M). — Sehr wichtig ist es, daß auch die chemischen Aktivitäten, z. B. die Auflösungsgeschwindigkeiten von dem gleichen Gesichtspunkte aus zu behandeln sind. Das Lösungsmittel wird auch vor allem an den chemisch wenig abgesättigten und wenig geordneten Stellen[1]) angreifen und durch deren Abtragung vielleicht bis zu einem gewissen Grade immer wieder neue aktive Stellen schaffen. Ein solches Verhalten bedingt, daß die „Löslichkeit" solcher aktiven Stoffe von der Menge des Bodenkörpers abhängig sein muß. Man wird also Beobachtungen dieser Art nur mit einiger Vorsicht durch die Anwesenheit mehrerer Phasen im Bodenkörper deuten, da man ja beispielsweise auch das andersartige Verhalten von Kanten und Spitzen an Kristallen gegenüber der glatten Oberfläche nicht auf eine Mehrphasigkeit dieser Bodenkörper zurückführen wird.

Zuletzt sei noch ausdrücklich darauf hingewiesen, daß die Alterungen unserer Präparate stets in Abwesenheit des zu katalysierenden Systems vor sich gingen. Es ist dies die einfachere, komplikationslosere und daher übersichtlichere und bis jetzt in der Literatur nur durch verhältnismäßig wenig systematische Beobachtungen belegte Anordnung. Mit dieser Anordnung sind diejenigen sehr zahlreichen Beobachtungen an Katalysatoren, die in Berührung mit dem zu katalysierenden System alterten, nicht unmittelbar vergleichbar. In der Tat wird zur Erklärung der Alterungsvorgänge innerhalb der letzteren Anordnungen meist auch eine — wie sonst immer geartete — Einwirkung des zu katalysierenden Systems auf den Katalysator herangezogen.

[1]) Vgl. hierzu die Vorstellungskreise von O. Ruff, F. Haber u. a. über Aktivität und Ordnungsgrad.

Prag, *Institut für anorganische und analytische Chemie der Deutschen Technischen Hochschule.*

Bei der Redaktion eingegangen am 23. August 1929.

Das System Kupfer-Zink.

Von Rudolf Ruer und Karl Kremers.

Mit 16 Figuren im Text.

Die genaue und umfangreiche Untersuchung von O. Bauer und M. Hansen[1]), „Der Aufbau der Kupfer-Zinklegierungen“ enthält ein bis zum Jahre 1927 reichendes Literaturverzeichnis, auf das hiermit verwiesen sei.

Zu den nachstehend beschriebenen Versuchen wurde reinstes Elektrolytkupfer und ein von der Firma C. A. F. Kahlbaum bezogenes, als Zink „Kahlbaum“ in Stangen bezeichnetes reinstes Zink benutzt. Die Metalle wurden in einer Probierröhre aus Pythagorasmasse von 10 cm Länge und 1,5 cm innerem Durchmesser mit Hilfe eines Tammann'schen Kohlerohr-Kurzschlußofens zusammengeschmolzen. Zu jeder Schmelzung wurde, sofern nicht anders vermerkt ist, eine Menge von 25 g verwendet. Zwecks Verhütung des Luftzutrittes wurde während der Schmelzung und Abkühlung ein langsamer Strom Stickstoff durchgeleitet. Die Temperaturmessung geschah mit Hilfe eines Zeigergalvanometers durch ein Thermoelement aus Platin-Platinrhodium, das durch Einschluß in ein unten zugeschmolzenes Quarzrohr vor der Berührung mit der Schmelze geschützt war. Die benutzte Temperaturskala war die von der Physikalisch-technischen Reichsanstalt festgelegte gesetzliche.[2]) Als Fixpunkte dienten die Erstarrungspunkte von Zinn (231,8°), Cadmium (320,9°), Zink (419,4°), Antimon (630,5°) und Kupfer (1083°). Von jeder Schmelze wurden zunächst einige Abkühlungs- und Erhitzungskurven im Kohlerohr-Kurzschlußofen aufgenommen. Wo nicht ausdrücklich Anderes vermerkt ist, wurde die letzte Abkühlungskurve bis etwa 200° hinunter verfolgt und der erkaltete Regulus darauf mitsamt der Probierröhre und dem Thermoelemente in einen Widerstandsofen mit Platindrahtwicklung[3]) eingesetzt und in Kieselgur eingebettet, nachdem man

[1]) O. Bauer u. M. Hansen, Mitt. aus dem Materialprüfungsamt und dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Metallforschung. Sonderheft Nr. IV, 1927.

[2]) Z. Physik **29** (1924), 394.

[3]) R. Ruer u. F. Goerens, Ferrum **13** (1915), 1.

zuvor den leeren Teil der Probierröhre mit zerstoßenem Prozellan angefüllt hatte. Das den oberen Teil der Probierröhre abschließende Messinghütchen, welches die Führung für das Thermoelement und eine Öffnung für das Stickstoffeinleitungsrohr enthielt, wurde mit einem rasch erhärtenden, aus Pfeifenton und Wasserglaslösung hergestellten Kitt abgedichtet.[1]) Durch diese, die Gasdiffusion in der Nähe des Regulus auf ein Minimum herabsetzende Versuchsanordnung war die freie Oberfläche des Regulus so weitgehend vor Oxydation geschützt, daß man nunmehr von einem Einleiten von Stickstoff absehen konnte. In diesem Ofen wurden nochmals Abkühlungs- und Erhitzungskurven der erstarrten Reguli aufgenommen, wobei diese bis höchstens 700°, jedoch nicht bis zur beginnenden Schmelzung erhitzt und auf etwa 100° abkühlen gelassen wurden. Nach Beendigung der Versuche wurde die Probierröhre zerschlagen, der Regulus von den Resten des Thermoelementschutzrohres befreit und gewogen. Der Gewichtsverlust, bezogen auf eine Einwage von 25 g, betrug bei Zinkgehalten von 30% und darunter weniger als 0,1 g, nahm jedoch mit zunehmendem Zinkgehalt schnell zu und betrug bei einem Zinkgehalt von 60% 0,5—1 g. Er rührt von der Verflüchtigung des Zinks her, welche durch die hohe Temperatur, der wir die Mischungen von Kupfer und Zink beim Zusammenschmelzen aussetzten, verursacht wurde. Zur sicheren Erzielung einer homogenen Schmelze hielten wir es nämlich für richtig, bei diesem Zusammenschmelzen auf etwa 1000° zu erhitzen. Das verflüchtigte Zink hatte sich zum größten Teil im oberen, kälteren Teile des Probierrohres niedergeschlagen. Daß beim Zusammenschmelzen kein Kupfer durch Oxydation oder Einwirkung des Schmelzgefäßes auf die Schmelze verloren ging, zeigte das Aussehen des Regulus und der Scherben des benutzten Schmelzrohres, welch letztere keinen Angriff erkennen ließen. Daher wurde bei Berechnung der Zusammensetzung des Regulus der ermittelte Gewichtsverlust als Zinkverlust in Rechnung gestellt. Die Schmelzen mit mehr als 60% Zink wurden, um eine hohe Erhitzung und den damit verbundenen Zinkverlust zu vermeiden, aus einer Legierung mit etwa 61% Zink durch Zusammenschmelzen mit Zink hergestellt. Die genannte Legierung ist äußerst spröde und läßt sich leicht in einem Diamantmörser zu Pulver zerschlagen. Wir stellten eine größere Menge davon her, indem wir eine Anzahl Mischungen, bestehend aus je 20 g Kupfer und 32 g Zink in der oben beschriebenen Weise in einer Stickstoffatmosphäre zu-

[1]) R. Ruer u. F. Goerens, l. c.

sammenschmolzen, das Gewicht der erhaltenen Reguli bestimmten und sie schließlich im Diamantmörser zu Pulver zerschlugen. Die Zusammensetzung des so erhaltenen Pulvers ergab sich aus der Einwage und dem Gewichtsverlust beim Zusammenschmelzen, der aus dem oben erwähnten Grunde als Zinkverlust in Rechnung gestellt wurde. Da eine solche Legierung bei 835° schmilzt, brauchte

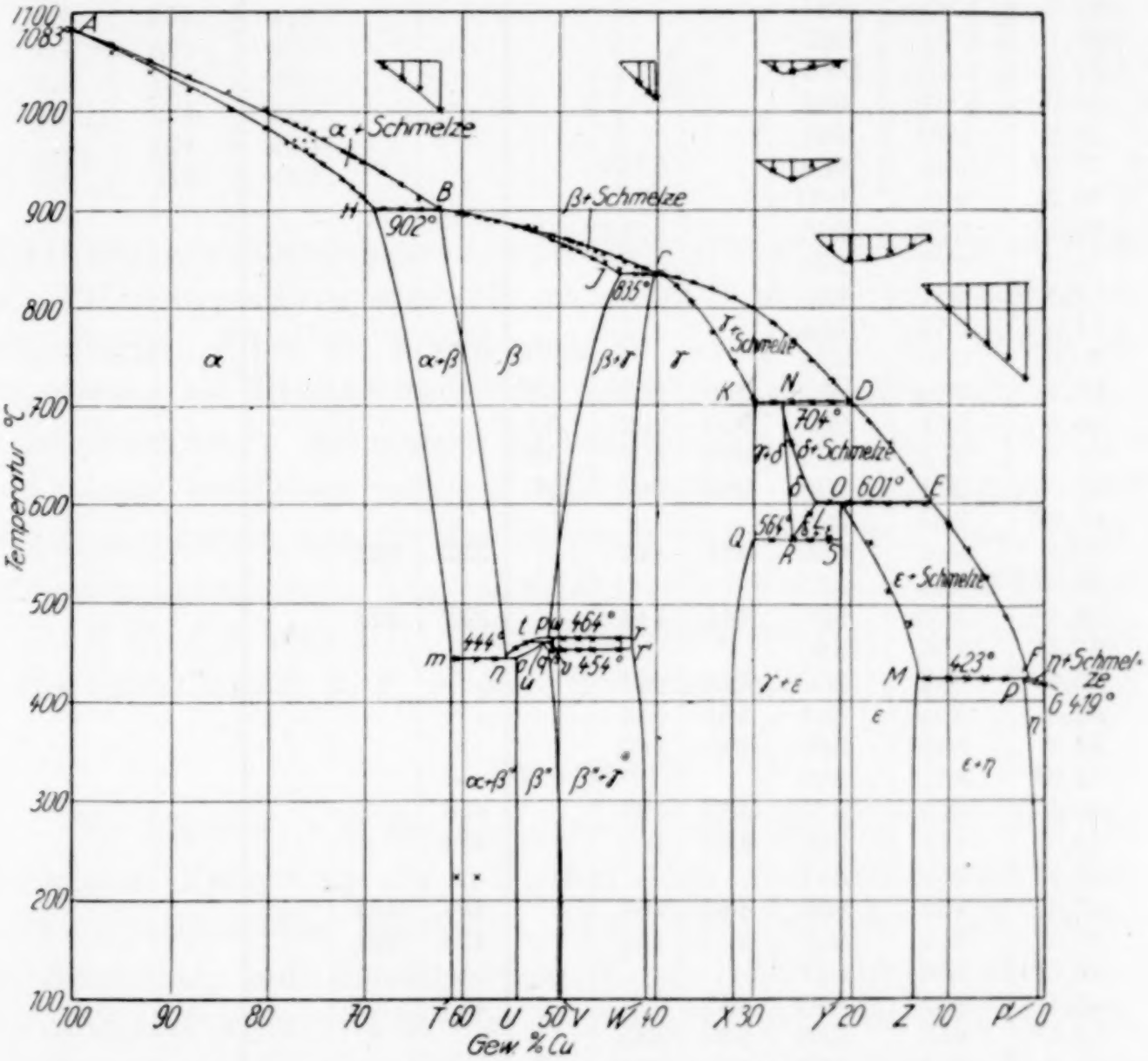


Fig. 1. Schmelzdiagramm der Kupfer–Zinklegierungen.

zur Herstellung der zinkreicheren Legierungen, da diese sämtlich bei tieferer Temperatur schmelzen, nicht über 835° erhitzt zu werden, wobei der durchschnittliche Verlust etwa 0,2 g auf 25 g betrug. Die erhaltenen Resultate sind in Tabelle 1 zusammengestellt, in welcher in der Rubrik „Haltepunkte" in einzelnen Fällen auch Knicke aufgeführt sind, und im Schmelzdiagramm Fig. 1 graphisch dargestellt. Die beobachteten Werte sind im Schmelzdiagramm durch Kreuze gekennzeichnet, zweifelhafte Effekte jedoch, die in der Tabelle mit einem Fragezeichen versehen wurden, sind durch Punkte dargestellt. Die in der dritten Kolumne der Tabelle unter „Ende

Tabelle 1.

Gew.-% Cu	Beginn d. Erst. °C	Ende der Erst. °C	Haltepunkte								
			Abk. °C	Erh. °C	Zeit sec	Abk. °C	Erh. °C	Zeit sec	Abk. °C	Erh. °C	Zeit sec
100	1083	1083									
96,0	1068	1061									
92,0	1051	1041									
88,1	1037	1023									
84,1	1020	1003									
80,2	1003	984									
78,2	990	967									
77,3*	988	966		971 ?							
76,2	983	960		971 ?							
75,3*	979	956		971 ?							
74,2	972	948									
72,2	961	933									
71,2*	955	925									
70,2	950	915									
68,2	939	902	900	902	15						
66,2	927	902	900	902	35						
64,3	913	902	900	902	55						
62,3	902	902	902	902	100						
61,9*	900	900									
60,4	896	896	444	444		222	222				
59,6*	895	895									
58,4	893	893	444	444		222	222				
57,4*	890	890									
56,4	889	889	444	444							
54,5	884	884	454	454							
53,2	883	882	460	460							
52,9*	881	879									
50,6	875	871	464	464		454					
49,3	872	868	464	464		454					
48,8*	869	861									
47,8	866	858	464	464		454	454				
46,3	858	850	464	464		454	454				
45,2*	856	847									
43,7	852	840	463			453					
43,5*	848	835	835	835	5						
41,9	842	834	834	834	45						
41,1	841	836	836	836	63						
40,2*	835	835	834	835	75						
39,4*	834	834									
37,9	831	823									
36,2	826	808									
34,2	820	776									
32,1	811	746									
30,1	800	709									
28,1	784	704	696	704	10				542	564	20
26,1	768	662	698	704	20				552	564	40
24,1	748		698	704	12	583	590		562	564	10
22,1	728	601	700	704	5	592	601	30	562	564	3
20,1	705					592	601	50			
18,1	684	560				592	601	50			
16,0	663	512				593	601	35			
14,0	634	480				594	601	35			

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Gew.-% Cu	Beginn d. Erst. °C	Ende der Erst. °C	Haltepunkte								
			Abk. °C	Erh. °C	Zeit sec	Abk. °C	Erh. °C	Zeit sec	Abk. °C	Erh. °C	Zeit sec
12,0	606	422				592	601	15	422	422	20
10,0	581	423							423	423	50
8,0	554	423							423	423	100
6,1	527	423							423	423	120
4,0	486	423							423	423	150
2,0	434	423							423	423	200
1,0	421	420									
0,0	419	419									

der Erstarrung" angegebenen Temperaturen sind ausschließlich mit Hilfe von Erhitzungskurven ermittelt, so wie es in unserer vorhergehenden Mitteilung: „Über die Bestimmung der Temperatur des Endes der Erstarrung bei Mischkristallreihen mit Hilfe von Erhitzungskurven" beschrieben ist.[1]) Bei einigen Konzentrationen, die in der Tabelle 1 mit einem Sternchen versehen sind, wurden die Abkühlungs- und Erhitzungskurven nur für den oberhalb 700° liegenden Temperaturbereich aufgenommen. Die Schmelzkurve zeigt sechs Äste, $A\,B$, $B\,C$, $C\,D$, $D\,E$, $E\,F$ und $F\,G$, welche der Ausscheidung der bekannten sechs Kristallarten, α, β, γ, δ, ε, η entsprechen.

I. Die α-Kristalle.

Die l-Kurve $A\,B$ der beginnenden und die s-Kurve $A\,H$ der beendeten Erstarrung der α-Mischkristalle sind beide konkav zur Konzentrationsachse gekrümmt. Das Erstarrungsintervall wächst kontinuierlich mit abnehmendem Kupfergehalt, bleibt aber verhältnismäßig klein. Es beträgt bei 90% Kupfer etwa 10°, bei 80% Kupfer etwa 20° und bei 69% Kupfer etwa 40°. Die der Horizontalen $B\,H$ entsprechenden Haltepunkte lagen auf den Abkühlungskurven bei drei Konzentrationen bei 900°, bei der vierten bei 902°, während sie auf den entsprechenden Erhitzungskurven stets bei 902° lagen (Tabelle 1). Die Gleichgewichtstemperatur der Horizontalen $B\,H$ muß daher bei 902° liegen. Die Konzentration des Punktes H, welcher von den bisherigen Beobachtern zwischen etwa 73,2 und 67,5% Kupfer gefunden wurde[2]), liegt nach den Ergebnissen unserer thermischen Bestimmungen bei 69,2% Kupfer. Dieser Wert ergibt sich in guter Übereinstimmung:

[1]) R. Ruer u. K. Kremers, Z. anorg. u. allg. Chem. **183** (1929), 223.

[2]) O. Bauer u. M. Hansen, l. c., Tabelle 4.

1. aus dem Schnittpunkt der Horizontalen BH mit der Kurve, die die Endpunkte der den Haltezeiten proportionalen Senkrechten auf BH miteinander verbindet und

2. aus dem Schnittpunkte der s-Kurve AH mit der Horizontalen BH.

Die Konzentration des Punktes B liegt bei 62,1% Kupfer. Bei eben dieser Konzentration liegt auch das Maximum der Haltezeiten auf der Horizontalen BH. Daraus ergibt sich, daß, wenn die Konzentration von Schmelzen mit ursprünglich zwischen B und H liegenden Konzentrationen infolge fortgesetzter Ausscheidung kupferreicherer α-Mischkristalle den Punkt B erreicht hat, der Rest der Schmelze einheitlich bei konstanter Temperatur zu β-Kristallen erstarrt. Die β-Kristalle entstehen also auch in diesem Konzentrationsintervall, in dem sich aus der Schmelze zuerst α-Kristalle ausscheiden, nicht durch Umsetzung bereits ausgeschiedener α-Kristalle von der Konzentration H mit der Schmelze B, sondern scheiden sich direkt aus der einheitlich erstarrenden Schmelze B aus. Die sich hieraus ergebende Forderung[1]), daß die in den Punkt B einmündenden l- und s-Kurven der β-Mischkristalle BC und BI in B eine horizontale Tangente haben, ist, wie wir weiter unten sehen werden, erfüllt, so daß an der einheitlichen, bei konstanter Temperatur erfolgenden Erstarrung in B kein Zweifel bestehen kann. Bei den Konzentrationen 77,3, 76,2 und 75,3% Kupfer beobachteten wir auf den Erhitzungskurven bei 971° Andeutungen eines Haltepunktes. Dieser Effekt trat am deutlichsten bei der Konzentration 76,2% Kupfer auf (Fig. 2). Sieht man ihn als völlig sichergestellt an, so muß man daraus folgern, daß die den α-Mischkristallen entsprechenden Äste der l- und s-Kurve in Wirklichkeit aus je zwei Ästen bestehen, die der Ausscheidung zweier voneinander verschiedener Kristallarten entsprechen. Da wir

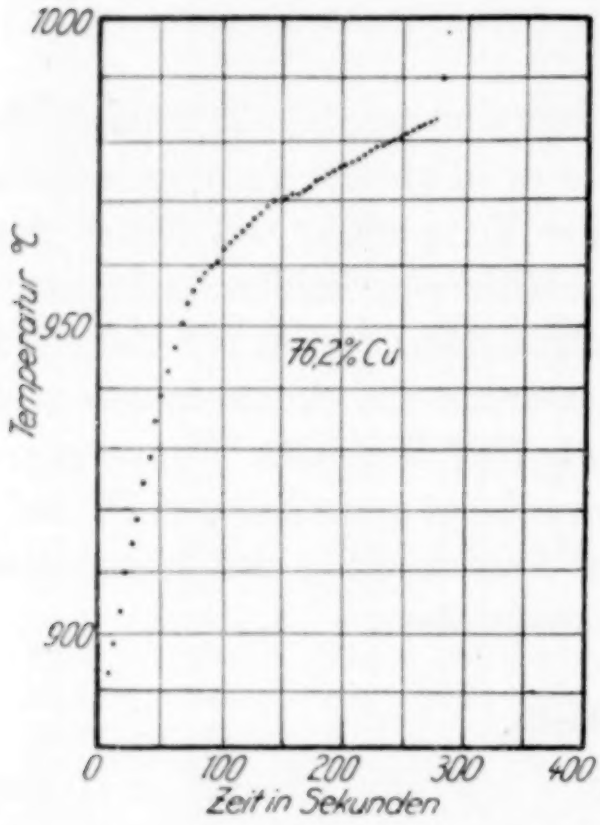


Fig. 2.

[1]) R. Ruer, Z. phys. Chem. **59** (1907), 1.

jedoch keine weiteren Anhaltspunkte hierfür finden konnten, so haben wir weiter keine Rücksicht darauf genommen und die beobachteten Effekte nur durch Punkte im Diagramm gekennzeichnet. In den Punkt H mündet die α ($\alpha + \beta$)-Grenzkurve $H\,m\,T$, die thermisch nicht bestimmbar ist. Ihr Verlauf zwischen 600° und Zimmertemperatur ist von verschiedenen Forschern mit Hilfe mikroskopischer Gefügeuntersuchungen bestimmt worden. Die von uns für diese Temperaturen angenommenen Werte sind die Mittelwerte aus den auf zwei verschiedenen Wegen erhaltenen, gut übereinstimmenden Versuchsergebnissen von Genders und Bailey[1]) einerseits, und Gayler[2]) andererseits. Von 450° bis Zimmertemperatur verläuft die Sättigungsgrenze $m\,T$ der α-Mischkristalle bei unverändert 61,05% Kupfer.[3]) Die so erhaltene Kurve läßt sich nach höherer Temperatur zu zwanglos in den Punkt H hineinführen. Umwandlungen im festen Zustande sind im Gebiete der α-Mischkristalle thermisch nicht nachweisbar.

2. Die β-Kristalle.

a) Erstarrung.

Die l-Kurve $B\,C$ der beginnenden und die s-Kurve $B\,I$ der beendeten Erstarrung der β-Mischkristalle sind wiederum konkav zur Konzentrationsachse gekrümmt und münden mit horizontaler Tangente in den Punkt B ein. Daraus ergibt sich, daß in B einheitliche Erstarrung bei konstanter Temperatur, 902°, stattfindet. Das Erstarrungsintervall bleibt zwischen $B = 62{,}1\%$ Kupfer und 54% Kupfer unmerklich klein, so daß in diesem Konzentrationsgebiete die l- und s-Kurve praktisch zusammenfallen und die Schmelzen scheinbar wie einheitliche Stoffe erstarren. Bei der Konzentration 53,2% Kupfer wurde erstmalig ein Erstarrungsintervall von 1° beobachtet, welches sich mit abnehmendem Kupfergehalt allmählich etwas vergrößerte und schließlich bei der Konzentration $I = 43{,}6\%$ Kupfer 14° betrug. Die der Horizontalen $I\,C$ entsprechenden Haltepunkte lagen auf den Abkühlungs- und Erhitzungskurven zwischen 834 und 836°, so daß sich als Gleichgewichtstemperatur 835° ergibt. Die Konzentration des Punktes I liegt nach den Ergebnissen unserer

---

[1]) R. Genders u. G. L. Bailey, Journal of the Institute of Metals **33** (1925), 222.

[2]) Marie L. V. Gayler, Journal of the Institute of Metals **34** (1925), 235.

[3]) Vgl. dazu jedoch G. Tammann, Nachr. d. Ges. d. Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse, 1927, S. 394.

thermischen Bestimmungen bei 43,6% Kupfer. Dieser Wert ergibt sich in guter Übereinstimmung:

1. aus dem Schnittpunkt der Horizontalen IC mit der Kurve, die die Endpunkte der den Haltezeiten proportionalen Senkrechten auf IC miteinander verbindet und

2. aus dem Schnittpunkte der s-Kurve BI mit der Horizontalen IC.

Die Konzentration des Punktes C liegt bei 40,2% Kupfer. Bei eben dieser Konzentration liegt auch das Maximum der Haltezeiten auf der Horizontalen IC. In C findet demnach einheitliche Erstarrung bei konstanter Temperatur statt. Wir treffen hier die gleichen Verhältnisse wie im Punkte B an.

b) Umwandlungen im festen Zustand.

Die Umwandlung, die die β-Mischkristalle bei etwa 450° erleiden, ist häufig Gegenstand der Untersuchung gewesen.[1]) An dieser Stelle sei nur auf die Untersuchung von D. Jitsuka[2]) hingewiesen, der zu dem Ergebnis kam, daß die feste β-Lösung eine doppelte Umsetzung nach der Beziehung:

$$\beta \rightleftharpoons \beta_1 \rightleftharpoons \beta_2$$

erleide.

Die Versuche von Jitsuka wurden von Bauer und Hansen[3]) wiederholt, mit dem Ergebnisse, daß bei keiner der von ihnen untersuchten Legierungen irgendeine Andeutung für eine doppelte Umwandlung festgestellt werden konnte. Die von uns beobachteten thermischen Effekte sprechen nun dafür, daß in dem Konzentrationsgebiete von 61—55% Kupfer nur eine einfache Umwandlung bei 444° stattfindet, während bei den kupferärmeren Legierungen mit 51 bis etwa 43% Kupfer in der Tat Anzeichen einer doppelten Umwandlung, bei 454 und 464°, gefunden wurden. Als Beleg dafür geben

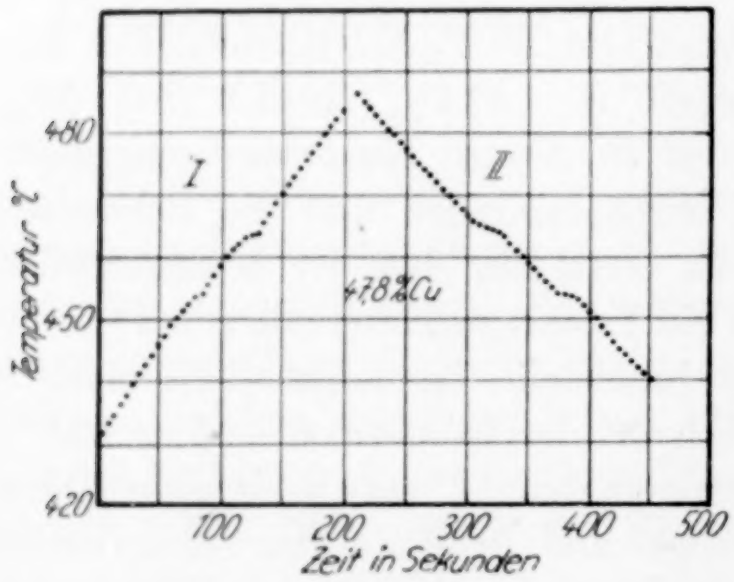


Fig. 3.

[1]) Vgl. dazu den geschichtlichen Überblick bei O. Bauer u. M. Hansen, l. c., S. 37.

[2]) D. Jitsuka, Memoirs of the College of Science Kyoto Imperial University, Serie A, Bd. 8, Nr. 3, S. 179, 1925.

[3]) O. Bauer u. M. Hansen, l. c., S. 116.

wir die in Fig. 3 abgebildeten Erhitzungs- und Abkühlungskurve einer Legierung mit 47,8% Kupfer wieder, bei welcher die Spaltung der Umwandlung auf der Abkühlungskurve (II) mit verhältnismäßig großer Deutlichkeit auftrat. Dagegen, daß es sich hier um Unterkühlungserscheinungen handeln könnte, spricht die zugehörige Erhitzungskurve (I), welche, wenn auch weniger ausgeprägt, gleichfalls zwei, bei den gleichen Temperaturen (454 und 464°) liegende Temperaturverzögerungen erkennen läßt. Sofern man annimmt, daß unterhalb 444° die β-Kristalle aller Konzentrationen in der gleichen, hier β'' genannten Modifikation vorhanden sind, kann man die Ergebnisse unserer Versuche so aussprechen, daß die β-Umwandlung

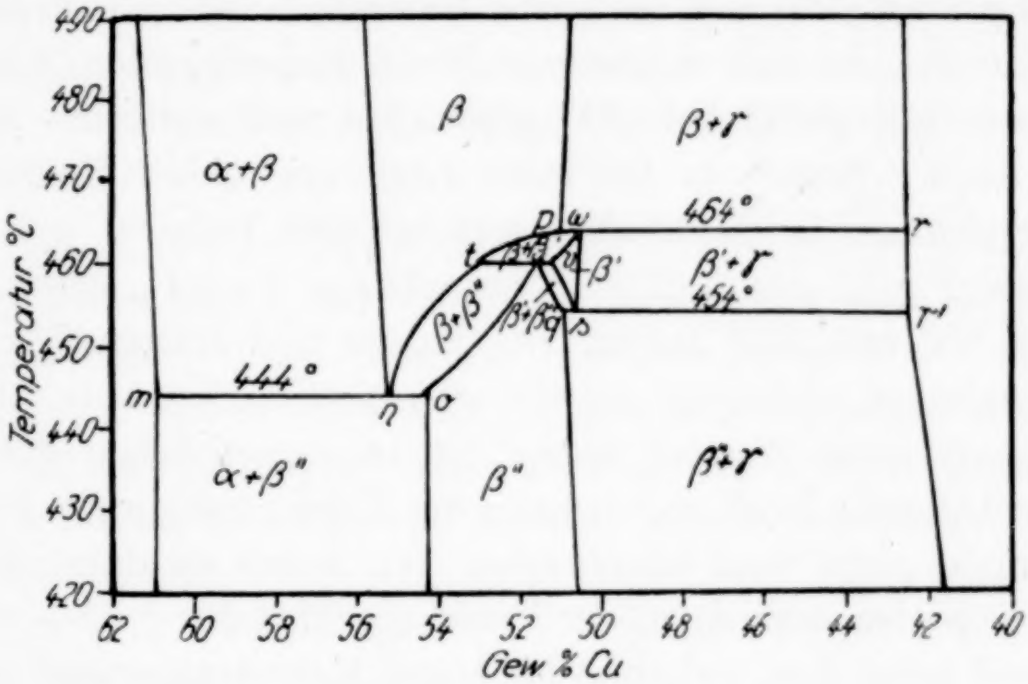


Fig. 4.

bei den kupferärmeren Legierungen mit 51 bis etwa 43% Kupfer in der Weise vor sich geht, daß diese sich bei der Abkühlung zunächst in die in einem kleinen, nur 10° betragenden Temperaturintervall beständige β'-Modifikation und dann in die β''-Modifikation umwandeln, während bei den kupferreicheren Legierungen der Übergang von der β- in die β''-Modifikation ohne Zwischenstufe stattfindet. Eine mit der Lehre vom heterogenen Gleichgewichte in Einklang stehende graphische Darstellung einer solchen Umwandlung ist in dem Zustandsdiagramm Fig. 1 und im vergrößerten Maßstabe in Fig. 4 gegeben. Die Konzentration des Punktes m (= 61,05% Kupfer) ergibt sich daraus, daß dieser gleichzeitig ein Punkt der α ($\alpha + \beta$)-Grenzkurve $H\,m\,T$ ist (vgl. S. 199). In Übereinstimmung damit lag die Konzentration der kupferreichsten Legierung, bei der noch eine Verzögerung auf der Abkühlungs- und Erhitzungskurve beobachtet wurde, bei 60,4% Kupfer (Tabelle 1). Die Konzentra-

tionen der Punkte n (= 55,4% Kupfer) und o (= 54,3% Kupfer) ergeben sich daraus, daß beide gleichzeitig Punkte der $(\alpha + \beta)$ β-Grenzkurve $B\,n\,o\,U$ sind, deren Verlauf von verschiedenen Forschern, zuletzt von Bauer und Hansen[1]) mit Hilfe mikroskopischer Gefügeuntersuchungen bestimmt wurde. Der von uns angenommene Verlauf entspricht im wesentlichen den Angaben von Bauer und Hansen, abgesehen vom obersten Teil der Kurve, der, da in B bei konstanter Temperatur einheitliche Erstarrung zu β-Kristallen stattfindet, in diesen Punkt einmünden muß. Das zwischen 444° und Raumtemperatur liegende Kurvenstück $o\,U$ verläuft senkrecht zur Konzentrationsachse bei 54,3% Kupfer. Die Konzentration des Punktes p muß jedenfalls bei etwas höherem Kupfergehalt als 50,6% Kupfer liegen, da eine Legierung dieser Konzentration noch einen deutlichen Haltepunkt bei 464° zeigt. Sie muß weiterhin unterhalb 53,2% Kupfer liegen, da bei einer Legierung dieser Konzentration die Umwandlung beim Erkalten erst bei 460° begann. p ist gleichzeitig ein Punkt der β $(\beta + \gamma)$-Grenzkurve $I\,p\,q\,V$, deren Verlauf zwischen 833 und 500° zuletzt von Bauer und Hansen[2]) mit Hilfe mikroskopischer Gefügeuntersuchungen bestimmt wurde. Der von uns angenommene Verlauf entspricht im wesentlichen deren Versuchsergebnissen. Nach diesen kann die Konzentration des Punktes p 51% Kupfer nicht wohl übersteigen. Wir haben sie daher zu 51,0% Kupfer angenommen. Auch der Punkt q gehört der β $(\beta + \gamma)$-Grenzkurve und zwar dem zwischen 500° und Raumtemperatur liegenden Stücke qV an. Die Konzentration des Punktes q muß ebenso wie die von p bei einem etwas höheren Kupfergehalte als 50,6% liegen, da die kupferreichste Legierung, welche noch einen zweiten, wenn auch schwachen Haltepunkt, der bei 454° lag, zeigte, 50,6% Kupfer enthielt. Daher haben wir für die Konzentration q den gleichen Wert wie für p, d. h. 51,0% Kupfer angenommen. Der von uns angenommene weitere Verlauf von qV beruht auf den Versuchsergebnissen von Bauer und Hansen[3]), die mit denen von Gayler[4]) und Haughton und Griffith[5]) sehr nahe übereinstimmen, von denen von Saldau

---

[1]) O. Bauer u. M. Hansen, l. c., S. 90.

[2]) O. Bauer u. M. Hansen, l. c., S. 105.

[3]) O. Bauer u. M. Hansen, l. c., S. 113.

[4]) Marie L. V. Gayler, l. c.

[5]) J. L. Haughton u. W. T. Griffith, Journal of the Institute of Metals **34** (1925), 245.

und Schmidt[1]) jedoch stärker abweichen. Die Konzentration von V ist hiernach zu etwa 49,8% Cu anzunehmen. Die Konzentration der Punkte r und r' muß bei einem niedrigeren Kupfergehalt als 43,7% Kupfer liegen, da bei dieser Konzentration noch Andeutungen von Haltepunkten bei 463 und 453° beobachtet wurden. r und r' sind aber gleichzeitig Punkte der γ ($\gamma + \beta$)-Grenzkurve $C\,r\,r'\,W$, deren Verlauf zuletzt von Bauer und Hansen[2]) mit Hilfe mikroskopischer Gefügeuntersuchungen bestimmt wurde. Daraus ergibt sich die Konzentration der beiden Punkte zu etwa 42,5% Kupfer. Die Konzentration von W beträgt nach Bauer und Hansen[2]) etwa 41,0% Cu. Die Konzentration der Punkte w und s läßt sich wegen der Kleinheit der hier auftretenden thermischen Effekte nicht genau angeben. Ein experimenteller Nachweis der Existenz der Horizontalen $t\,u\,v$ war unseren Abkühlungs- und Erhitzungskurven nicht zu entnehmen.

Bei den Konzentrationen 60,4 und 58,4% Kupfer wurden bei 222° noch kurze Haltepunkte auf der Abkühlungs- und Erhitzungskurve beobachtet. Eine Deutung hierfür vermögen wir nicht zu geben, da bei einem langsam auf Zimmertemperatur erkalteten Regulus mit 58,4% Kupfer keine Veränderung der Struktur zu erkennen war, wenn er einige Zeit auf 350° erhitzt und dann in Wasser abgeschreckt wurde.

c) Spezifische Wärme der β-Mischkristalle.

Im Vorstehenden ist die Beschreibung der Umwandlung der β-Mischkristalle von dem Standpunkte aus erfolgt, daß es sich hierbei um einen Vorgang handelt, der mit dem Auftreten neuer Phasen verknüpft ist. Da aber der direkte Nachweis für das Auftreten neuer Phasen bisher nicht erbracht ist und andere Beobachtungen darauf hindeuten, daß die Umwandlung nicht diskontinuierlich verläuft, sondern sich über ein größeres Temperaturintervall erstreckt, so ist in neuerer Zeit die Auffassung ausgesprochen worden, daß es sich bei diesem Vorgang um eine ausschließlich in homogener Phase verlaufende Reaktion handle. Die Umwandlung des β-Messings wird als Analogon der magnetischen Umwandlung des Eisens angesprochen,

---

[1]) P. Saldau u. J. Schmidt, Journal Inst. Met. **34** (1925), 258; Z. anorg. u. allg. Chem. **173** (1928), 273 u. Z. Metallkunde **21** (1929), 97.

[2]) O. Bauer u. M. Hansen, l. c., S. 119.

die gleichfalls in homogener Phase verlaufen soll.[1]) Wenn wir uns bei den obigen Darlegungen dieser Auffassung nicht angeschlossen haben, so geschah das zunächst deshalb, weil die Form der von uns erhaltenen Zeittemperaturkurven mit ihren innerhalb enger Temperaturbereiche auftretenden Verzögerungen (Fig. 3) einer solchen Auffassung eher zu widersprechen scheint. Diese Verzögerungen haben wir dann als Haltepunkte angesprochen, wenn sie in einem größeren Konzentrationsbereich bei der gleichen Temperatur auftraten. Man kann allerdings nicht behaupten, daß bei der Temperatur dieser als Haltepunkte angesprochenen Verzögerungen auf den Zeit-Temperaturkurven völlige Temperaturkonstanz eintrete, doch läßt sich dieses mit der Geringfügigkeit der Wärmetönung erklären. Jedenfalls deuten die von uns erhaltenen Temperatur-Zeitkurven darauf hin, daß die durch die beobachteten Verzögerungen angezeigten Vorgänge bei der Abkühlung ziemlich unvermittelt einsetzen, was mit der Annahme, daß sie sich ausschließlich in homogener Phase vollziehen, schwer vereinbar ist. Um das Temperaturintervall, in dem der Vorgang verläuft, genauer zu bestimmen, haben wir die spezifischen Wärmen von Kupfer, Zink und einer Reihe ihrer zum größten Teil dem β-Felde angehörigen Legierungen bestimmt. In neuerer Zeit haben Doerinckel und Werner[2]) die spezifischen Wärmen einer Anzahl von technischen Kupfer-Zinklegierungen bestimmt, doch gehören die von ihnen untersuchten Legierungen mit einer einzigen Ausnahme dem α-Felde an. Die von uns untersuchten Legierungen wurden in der S. 193 angegebenen Weise aus den dort angeführten Materialien zusammengeschmolzen. Die erhaltenen Reguli hatten eine Länge von etwa 4 cm, einen Durchmesser von etwa 1,5 cm und ein Gewicht von etwa 50 g. Sie wurden an ihrem oberen Ende mit einer 1,5 cm tiefen und 0,5 cm weiten Bohrung, die zur Aufnahme des Thermometers oder des Thermoelementschutzrohres diente, versehen. Vor der Verwendung wurden die Reguli in einer Stickstoffatmosphäre auf 800° erhitzt, eine Stunde bei dieser Temperatur gehalten und langsam auf Zimmertemperatur abkühlen gelassen. Die Bestimmung der spezifischen Wärme geschah derart, daß die Reguli auf die Versuchstemperatur erwärmt und dann im Calorimeter auf rund 20° abgekühlt wurden, und zwar bei jedem

[1]) Tsutomu Matsuda, Science Reports of the Tôhoku Imperial University **11** (1922), 223; Hiroshi Imai, ebenda, S. 313; G. Tammann u. Otto Heusler, Z. anorg. u. allg. Chem. **158** (1926), 349.

[2]) Fr. Doerinckel u. Max Werner, Z. anorg. u. allg. Chem. **115** (1920), 1.

Regulus in der Reihenfolge, daß mit der niedrigsten Versuchstemperatur begonnen und dann zu immer höheren Temperaturen fortgeschritten wurde. Das benutzte Wassercalorimeter ist durch Fig. 5 dargestellt. Es bestand im wesentlichen aus einem versilberten Weinholdbecher *A* von 1,4 l Inhalt, welcher durch eine Wattepackung *C*, einen Holzfuß *D* und einen Holzring *E* in unverrückbarer Weise in einem Batterieglas *B* untergebracht war. Der Deckel *F* enthielt vier Bohrungen, von denen *G* zum Einbringen der Probe, *H* zur Durchführung eines elektrisch angetriebenen Zentrifugalrührers *I* aus Messingrohr diente, der in fast schneidenförmigen Lagern lief und in dessen Welle zwecks Verringerung der Wärmeleitung oben ein Ebonitstück *K* eingesetzt war. Die beiden anderen Bohrungen dienten zur Einführung eines Beckmannthermometers zur Bestimmung des Temperaturanstieges und eines in $^1/_{10}$-Grade geteilten Normalthermometers. Zum Auffangen der Probe diente ein Käfig *L*, dessen Wände aus grobem Messingdrahtnetz bestanden und zur Erleichterung der Wasserzirkulation mit einer Anzahl von Löchern von 1 cm Durchmesser versehen waren. Die Calorimetereinrichtung war auf einem mit Libelle und Stellschrauben versehenen, stets horizontal gestellten Holzbrett *M* montiert. Sie war zu Beginn des Versuches stets mit 1 l Wasser von etwa 20° gefüllt. Um bei den vielen aufeinanderfolgenden Versuchen die Konstanz der Füllung ohne jedesmaliges Auseinandernehmen und Wägen zu gewährleisten, bedienten wir uns der durch Fig. 6 wiedergegebenen Vorrichtung, die aus einem horizontalen Messingbalken *A* und einem mit Hilfe der Stellschrauben *C* verstellbaren, vertikal nach unten gerichteten Zeiger *B* bestand. Nach der ersten Füllung mit genau 1 l Wasser wurde der Messingbalken auf eine markierte Stelle des Weinholdbechers gelegt und die Länge des Zeigers so eingestellt, daß seine Spitze eben die Wasseroberfläche berührte. Dadurch war man in der Lage, bei allen folgenden Versuchen das Calorimeter bis zur gleichen Höhe wie das erste Mal zu füllen. Die Erhitzung der Probe geschah in einem elektrisch geheizten Kupferrohr *A* (Fig. 7) von

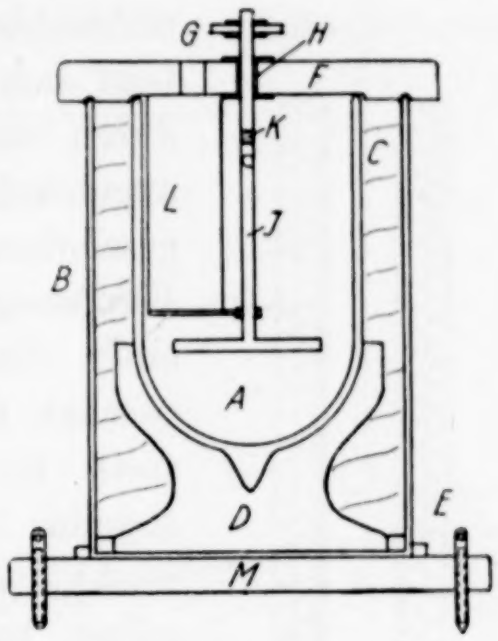


Fig. 5.

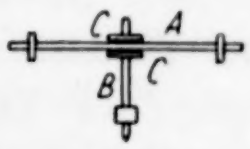


Fig. 6.

20 cm Länge und 2,25 cm lichter Weite. Es war mit einer 0,1 mm dicken Glimmerplatte B und zwei Lagen Asbestpapier C umgeben, die zur Aufnahme des Heizwiderstandes D aus Chromnickeldraht dienten. Nach außen hin war der Ofen durch mehrere Lagen dicker Asbestschnur E vor Wärmeabgabe geschützt. Oben war er durch einen Asbestpfropfen F verschlossen, der mit einer Bohrung zur Durchführung des Thermometers bzw. des Thermoelementschutzrohres G versehen war. Als unterer Verschluß diente, je nachdem Stickstoff eingeleitet wurde oder nicht, ein durchbohrter oder undurchbohrter Asbestpropfen H. Der Regulus I befand sich in der Mitte des Heizraumes und wurde durch einen Quarzstab K, der durch ein seitlich angebrachtes Messingrohr L in den Heizraum eingeschoben werden konnte, festgehalten. Da der Kupferregulus beim Erhitzen auf 650° Anzeichen einer oberflächlichen Oxydation erkennen ließ, so geschah die Erhitzung auf höhere Temperaturen stets in einer Stickstoffatmosphäre. Hatte der Regulus die gewünschte Versuchstemperatur erreicht, so wurde er noch 10 Minuten bei derselben belassen und dann nach Entfernung des Stopfens H durch Herausziehen des Quarzstabes K in das Calorimeter einfallen gelassen. Der Wasserwert des Calorimeters wurde empirisch unter Verwendung eines Kupferregulus von 129,6 g, welcher in einem durch strömenden Wasserdampf erhitzten Kupferrohr auf etwa 100° erhitzt wurde, zu 1045 g bestimmt. Als mittlere spezifische Wärme des Kupfers zwischen 100° und Zimmertemperatur nahmen wir den Wert 0,09285 an.[1]) Der Gang des Thermometers war, solange die Temperatur des Calorimeters sich um nicht mehr als 3° von der Zimmertemperatur unterschied, infolge der guten Wärmeisolation ein sehr geringer und überstieg nicht 0,005 Grad/Min. Infolge des kräftigen Rührens war der Wärmeausgleich im Calorimeter ein derartig rascher, daß das Thermometer 1 Minute nach dem Einbringen des Probekörpers mindestens 99% der von diesem abgegebenen Wärmemenge anzeigte. Der Gang des Thermometers wurde während der Vor- und Nachperiode je 5 Minuten lang jede Minute beobachtet und hieraus in bekannter Weise der

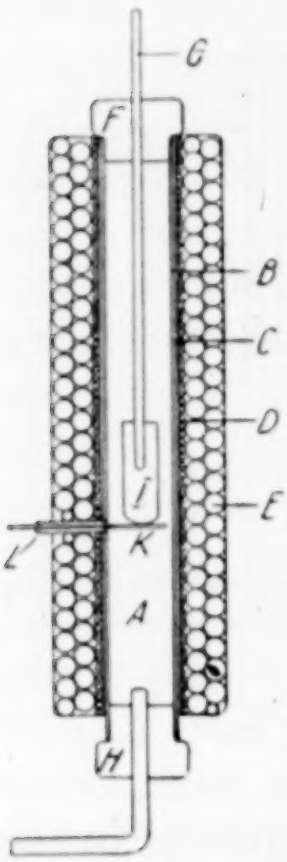


Fig. 7.

[1]) M. Levin .u H. Schottky, Ferrum **10** (1913), 193.

wahre Temperaturanstieg ermittelt. Mit jedem Regulus wurden bei allen Versuchstemperaturen je zwei Versuche ausgeführt, deren Ergebnisse im allgemeinen auf 1 pro Mille übereinstimmten. Erreichte die Differenz ausnahmsweise 5 pro Mille, so wurden zwei weitere Versuche angestellt. Die Übereinstimmung der erhaltenen Resultate dürfte im wesentlichen der Genauigkeit der Temperaturbestimmung des Regulus entsprechen. Diese erfolgte bei 250° und tieferen Temperaturen durch ein abgekürztes Glasthermometer, welches durch den Schmelzpunkt des Zinns (231,8°) geeicht war, bei höheren Temperaturen auf thermoelektrischem Wege (vgl. S. 193). Voraussetzung

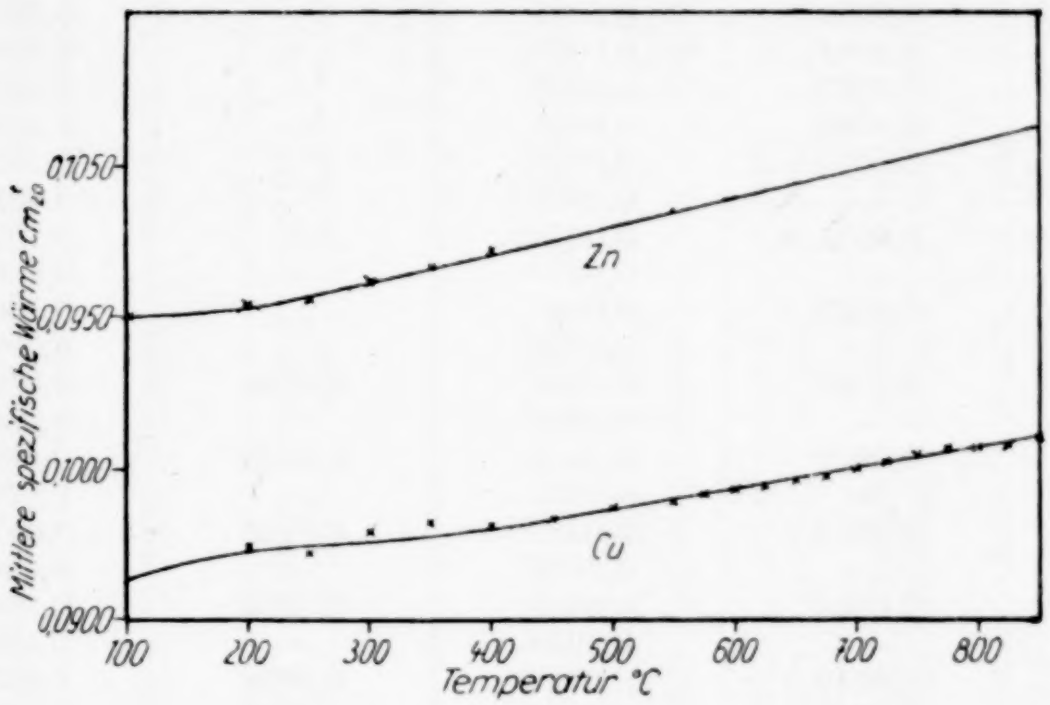


Fig. 8.

für die Anwendbarkeit der benutzten Methode ist natürlich, daß die in den Reguli auftretenden Umwandlungen durch das Abschrecken in kaltem Wasser nicht übersprungen werden, eine Voraussetzung, die für die untersuchte Umwandlung des β-Messings erfüllt ist.[1])

Es wurden zunächst die mittleren spezifischen Wärmen der reinen Metalle Kupfer und Zink im Temperaturintervall von $t - 20°$ bestimmt, wobei t beim Kupfer zwischen 850 und 200° und beim Zink zwischen 400 und 200° variiert wurde. Die erhaltenen Resultate sind in Tabelle 2, S. 208, unter $c_{m\,20}^{\,t}$ gefunden zusammengestellt und durch Fig. 8 graphisch dargestellt. Die beobachteten Punkte sind durch Kreuze gekennzeichnet. Durch diese wurde mit möglichster Annäherung eine kontinuierlich verlaufende Kurve gelegt. Dieser

[1]) G. Tammann u. O. Heusler, l. c.

Tabelle 2.

Mittlere spezifische Wärmen von festem Kupfer und Zink im Temperaturintervall von t^0 bis 20^0.

	Cu		Zn	
t	$c_{m_{20}}^{t}$ gefunden	$c_{m_{20}}^{t}$ korrigiert	$c_{m_{20}}^{t}$ gefunden	$c_{m_{20}}^{t}$ korrigiert
850	0,1020	0,1020	—	0,1075*
825	0,1015	0,1016	—	0,1070*
800	0,1013	0,1013	—	0,1065*
775	0,1013	0,1010	—	0,1061*
750	0,1008	0,1006	—	0,1056*
725	0,1004	0,1003	—	0,1051*
700	0,1000	0,0999	—	0,1047*
675	0,0994	0,0996	—	0,1042*
650	0,0992	0,0993	—	0,1038*
625	0,0988	0,0989	—	0,1033*
600	0,0987	0,0986	—	0,1028*
575	0,0983	0,0983	—	0,1024*
550	0,0978	0,0980	—	0,1019*
525	—	0,0976	—	0,1015*
500	0,0974	0,0973	—	0,1010*
475	—	0,0970	—	0,1006*
450	0,0967	0,0966	—	0,1001*
425	—	0,0963	—	0,0997*
400	0,0962	0,0961	0,0994	0,0992
375	—	0,0959	—	0,0987
350	0,0964	0,0956	0,0983	0,0983
325	—	0,0955	—	0,0978
300	0,0958	0,0953	0,0973	0,0974
275	—	0,0952	—	0,0969
250	0,0944	0,0950	0,0961	0,0964
225	—	0,0948	—	0,0960
200	0,0949	0,0946	0,0958	0,0955
100	0,0928	0,0928	0,0950	0,0950

Kurve sind die in Tabelle 2 unter $c_{m_{20}}^{t}$ korrigiert enthaltenen Werte entnommen, sie sind bei den nachfolgenden Berechnungen verwandt worden. Man sieht, daß beim Kupfer der Verlauf der Kurve der mittleren spezifischen Wärmen bei Temperaturen oberhalb 400° linear ist. Die Atomwärme des Kupfers steigt von 5,90 bei 100° auf 6,48 bei 850°. Beim Zink fanden wir einen linearen Verlauf zwischen 200 und 400°. Die oberhalb seines Schmelzpunktes (419,4°) liegenden Werte sind durch Fortführung des linearen Stückes zu höheren Temperaturen erhalten, sie sind in der Tabelle 2, weil nicht realisierbar, durch Sternchen gekennzeichnet. Die Atomwärme des Zinks steigt von 6,21 bei 100° auf 6,49 bei 400°. Bei 850° würde sie, weiteren linearen Anstieg vorausgesetzt, 7,03 betragen.

Weiterhin wurde die mittlere spezifische Wärme einer Anzahl Kupfer–Zinklegierungen bei verschiedenen Temperaturen, beginnend bei 200° und stetig ansteigend bis herauf zu 550°, bestimmt. Die

Tabelle 3.

Mittlere spezifische Wärmen $c_{m_{20}^{t}}$ von Cu–Zn-Legierungen im Temperaturintervall von t^0 bis 20° ($t^0 = 550^0$ bis 300^0). Die oberen Zahlen geben die gefundenen, die unteren, eingeklammerten Zahlen die nach der Mischungsregel berechneten Werte wieder.

t \ Gewichtsproz. Cu	80,12	70,49	62,45	60,63	58,53	55,54	53,87	51,81	49,68	49,03	45,69
550	0,0985 (0,0988)	0,0997 (0,0992)	0,1007 (0,0995)	0,1044 (0,0995)	0,1087 (0,0996)	0,1148 (0,0997)	0,1163 (0,0998)	0,1189 (0,0999)		0,1167 (0,1000)	0,1116 (0,1001)
525								0,1190 (0,0995)	0,1170 (0,0995)	0,1159 (0,0996)	
500	0,0976 (0,0980)	0,0987 (0,0984)	0,1004 (0,0987)	0,1038 (0,0988)	0,1077 (0,0988)	0,1140 (0,0989)	0,1165 (0,0990)	0,1191 (0,0991)		0,1146 (0,0992)	0,1102 (0,0993)
475	0,0974 (0,0977)	0,0982 (0,0981)	0,0997 (0,0983)	0,1033 (0,0984)	0,1068 (0,0985)	0,1133 (0,0986)		0,1189 (0,0987)		0,1142 (0,0988)	
450	0,0970 (0,0973)	0,0976 (0,0976)	0,0993 (0,0979)	0,1022 (0,0980)	0,1058 (0,0981)	0,1114 (0,0981)	0,1128 (0,0982)	0,1142 (0,0983)	0,1125 (0,0983)	0,1108 (0,0984)	0,1076 (0,0985)
400	0,0965 (0,0967)	0,0968 (0,0970)	0,0980 (0,0973)	0,0994 (0,0973)	0,1023 (0,0974)	0,1055 (0,0975)	0,1061 (0,0975)	0,1072 (0,0976)	0,1070 (0,0976)	0,1055 (0,0977)	0,1041 (0,0978)
350	0,0955 (0,0961)	0,0958 (0,0964)	0,0965 (0,0966)	0,0978 (0,0967)	0,0998 (0,0967)	0,1017 (0,0968)	0,1020 (0,0968)	0,1026 (0 0969)	0,1029 (0,0969)	0,1023 (0,0970)	0,1011 (0,0971)
300	0,0948 (0,0957)	0,0952 (0,0959)	0,0955 (0,0961)	0,0959 (0,0961)	0,0973 (0,0962)	0,0991 (0,0962)	0,0992 (0,0963)	0,0994 (0,0963)	0,0994 (0,0963)	0,0992 (0,0964)	0,0989 (0,0964)

erhaltenen Werte sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Bei solchen Legierungen, in denen keine mit merklicher Wärmetönung verknüpften Vorgänge stattfinden, würde sich, solange sie sich in festem Zustande befinden, ihre spezifische Wärme sehr angenähert nach der Mischungsregel aus der ihrer Bestandteile berechnen lassen. Die so berechneten Werte finden sich als eingeklammerte Zahlen gleichfalls in Tabelle 3. Man erkennt, daß bei den kupferreicheren Legierungen die Differenz zwischen den gefundenen und berechneten Werten verhältnismäßig gering ist, d. h., daß bei diesen Legierungen

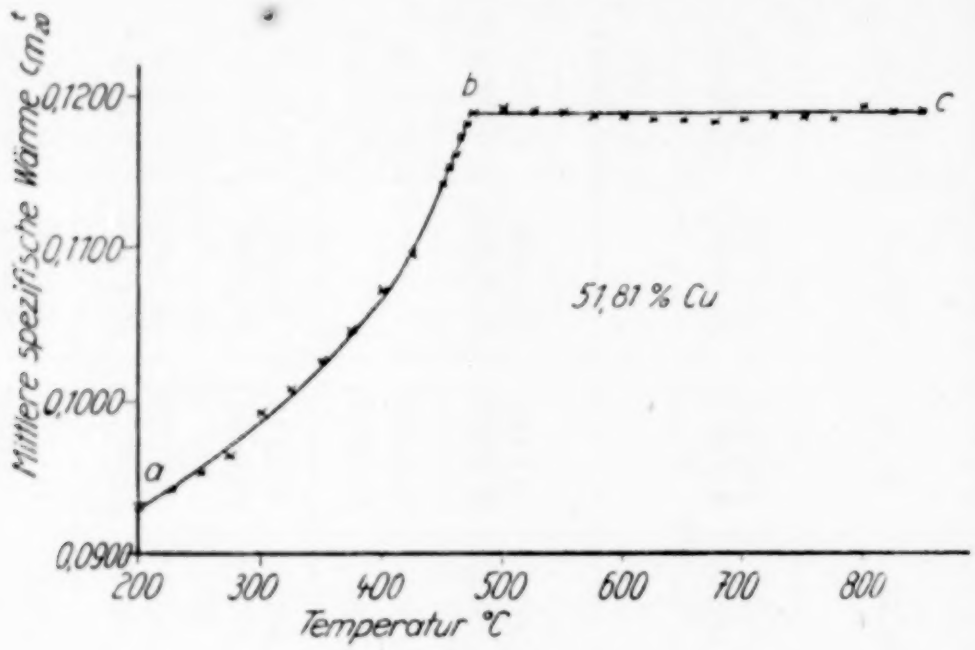


Fig. 9.

das Gesetz der Additivität der Atomwärmen offensichtlich recht angenähert erfüllt ist. Bei den kupferärmeren Legierungen dagegen ist die gefundene mittlere spezifische Wärme besonders oberhalb 400° erheblich, im Höchstfalle rund 20% größer, als die nach der Mischungsregel berechnete. Das rührt daher, daß hier bei Zuführung von Wärme ein Teil derselben verbraucht wird, um einen Vorgang eintreten zu lassen, der bei den kupferreicheren Legierungen nicht stattfindet. Die Grenze zwischen den beiden Legierungsreihen liegt bei einem Gehalte von etwa 61% Kupfer, oberhalb dessen die Legierungen der α-Mischkristallreihe angehören, unterhalb dessen sie, gegebenenfalls neben α- oder γ-Mischkristallen, β-Mischkristalle enthalten. Der betreffende Vorgang findet daher in der β-Mischkristallreihe statt. Bei den kupferärmeren, β-Mischkristalle enthaltenden Legierungen hat die gefundene spezifische Wärme und damit auch deren Überschuß über die berechnete ihr Maximum bei der Konzentration 51,81% Kupfer, wo ausschließlich β-Mischkristalle vorhanden sind. Daher wurde diese Legierung besonders eingehend untersucht. Die

Tabelle 4.

Spezifische Wärmen und Wärmeinhalt einer Cu–Zn-Legierung mit 51,81% Cu.

t^0	$c_{m_{20}}^{t}$ gefunden	$c_{m_{20}}^{t}$ korrigiert	$c_{m_{20}}^{t}$ berechnet	$c_{m_{20}}^{t}$ korr. min. $c_{m_{20}}^{t}$ ber.	Wärmeinhalt w_{20}^{t} cal/gr	c_w
850	0,1189	0,1189	0,1047	0,0142	98,69	0,1189
825	0,1189	0,1189	0,1043	0,0146	95,71	0,1189
800	0,1192	0,1189	0,1039	0,0150	92,98	0,1189
775	0,1184	0,1189	0,1035	0,0154	89,39	0,1189
750	0,1185	0,1189	0,1031	0,0158	86,50	0,1189
725	0,1186	0,1189	0,1027	0,0162	83,61	0,1189
700	0,1184	0,1189	0,1023	0,0166	80,51	0,1189
675	0,1182	0,1189	0,1019	0,0170	77,42	0,1189
650	0,1183	0,1189	0,1015	0,0174	74,53	0,1189
625	0,1184	0,1189	0,1011	0,0178	71,63	0,1189
600	0,1187	0,1189	0,1007	0,0182	68,85	0,1189
575	0,1187	0,1189	0,1003	0,0186	65,88	0,1189
550	0,1189	0,1189	0,0999	0,0190	63,02	0,1189
525	0,1190	0,1189	0,0995	0,0194	60,09	0,1189
500	0,1191	0,1189	0,0991	0,0198	57,17	0,1189
475	0,1189	0,1189	0,0987	0,0202	54,10	0,1189
473	—	0,1189	—	—	—	0,1189
473	—	0,1189	—	—	—	0,2250
470	0,1182	0,1182	—	—	53,19	0,2199
465	0,1173	0,1171	—	—	52,20	0,2093
460	0,1161	0,1161	—	—	51,08	0,2011
455	0,1152	0,1151	—	—	50,11	0,1971
450	0,1142	0,1142	0,0983	0,0159	49,11	0,1890
425	0,1096	0,1101	0,0980	0,0121	44,39	0,1658
400	0,1072	0,1070	0,0976	0,0094	40,74	0,1457
375	0,1046	0,1047	0,0973	0,0074	37,13	0,1341
350	0,1026	0,1026	0,0969	0,0057	33,86	0,1279
325	0,1008	0,1006	0,0966	0,0040	30,74	0,1228
300	0,0994	0,0988	0,0963	0,0025	27,83	0,1181
275	0,0965	0,0970	0,0960	0,0010	24,61	0,1126
250	0,0954	0,0956	0,0957	−0,0001	21,94	0,1075
225	0,0942	0,0943	0,0954	−0,0011	19,31	0,1038
200	0,0933	0,0932	0,0950	−0,0018	16,79	0,1002

erhaltenen Resultate sind in Tabelle 4 zusammengestellt. Unter $c_{m_{20}}^{t}$ gefunden finden sich dort die direkt erhaltenen Werte für die mittleren spezifischen Wärmen dieser Legierung für die Temperaturintervalle $t^0 - 20^0$, wobei t von 850—200° variiert wurde. Diese Werte sind in Fig. 9 durch Kreuze gekennzeichnet, durch sie wurde mit möglichster Annäherung eine Kurve $a\,b\,c$ gelegt, welche aus zwei Ästen besteht, von denen $a\,b$ konvex, $b\,c$ parallel zur Temperaturachse verläuft. Der Schnittpunkt b liegt bei 473°. Dieser Kurve sind die in Tabelle 4 unter $c_{m_{20}}^{t}$ korrigiert enthaltenen Werte entnommen. Die gefundenen Werte wurden zur Berechnung des Wärmeinhaltes zwischen t und 20° benutzt, die so erhaltenen Werte finden sich gleichfalls in Tabelle 4 und sind durch Fig. 10 graphisch

dargestellt. Die Kurve $a\,b\,c$ des Wärmeinhaltes in Abhängigkeit von der Temperatur besteht gleichfalls aus zwei Ästen, von denen $a\,b$ schwach konvex zur Temperaturachse gekrümmt ist, $b\,c$ linear verläuft. Der Schnittpunkt b liegt natürlich gleichfalls bei 473°. Die durch Fig. 9 dargestellte Kurve der mittleren spezifischen Wärme c_m in Abhängigkeit von der Temperatur diente weiterhin dazu, die

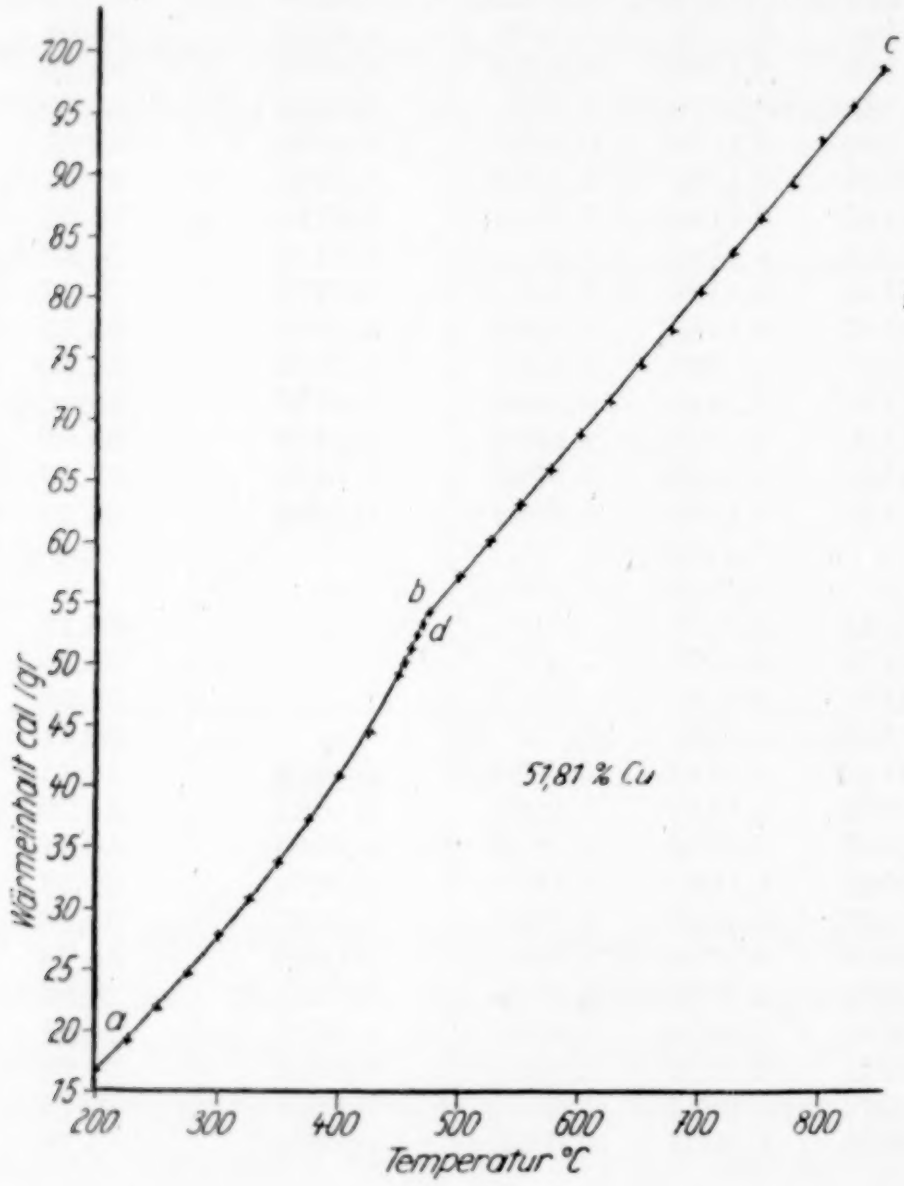


Fig. 10.

wahren spezifischen Wärmen c_w in Abhängigkeit von der Temperatur nach der Formel $c_w = c_m + (t - 20)\, d\, c_m/d\, t$ zu bestimmen, wobei der Wert von $d\, c_m/d\, t$ durch Anlegen einer Tangente an die Kurve der mittleren spezifischen Wärme bestimmt wurde. Die Werte der wahren spezifischen Wärmen finden sich unter c_w gleichfalls in Tabelle 4 und sind durch Fig. 11 graphisch dargestellt. Die Kurve $a\,b\,c\,d$ der wahren spezifischen Wärme in Abhängigkeit von der Temperatur besteht aus zwei voneinander getrennten Stücken $a\,b$ und $c\,d$, von denen $a\,b$ konvex, $c\,d$ parallel zur Temperaturachse verläuft. Die Kurve zeigt bei 473° einen Sprung, indem die wahre spezifische Wärme bei dieser Temperatur einen unbestimmten, zwischen 0,2250 und

0,1189 liegenden Wert annimmt. Die Betrachtung der Fig. 9, 10 und 11 läßt erkennen, daß in bezug auf das thermische Verhalten in der Tat eine außerordentliche Übereinstimmung zwischen der Umwandlung eines 51,81% Kupfer enthaltenden β-Messings und der magnetischen Umwandlung des Eisens oder allgemein der ferromagnetischen Stoffe besteht.[1]) Das rührt daher, daß man durch die Bestimmung des Wärmeinhaltes beim β-Messing direkt nur zu einer Diskontinuität der wahren spezifischen Wärme, nicht aber

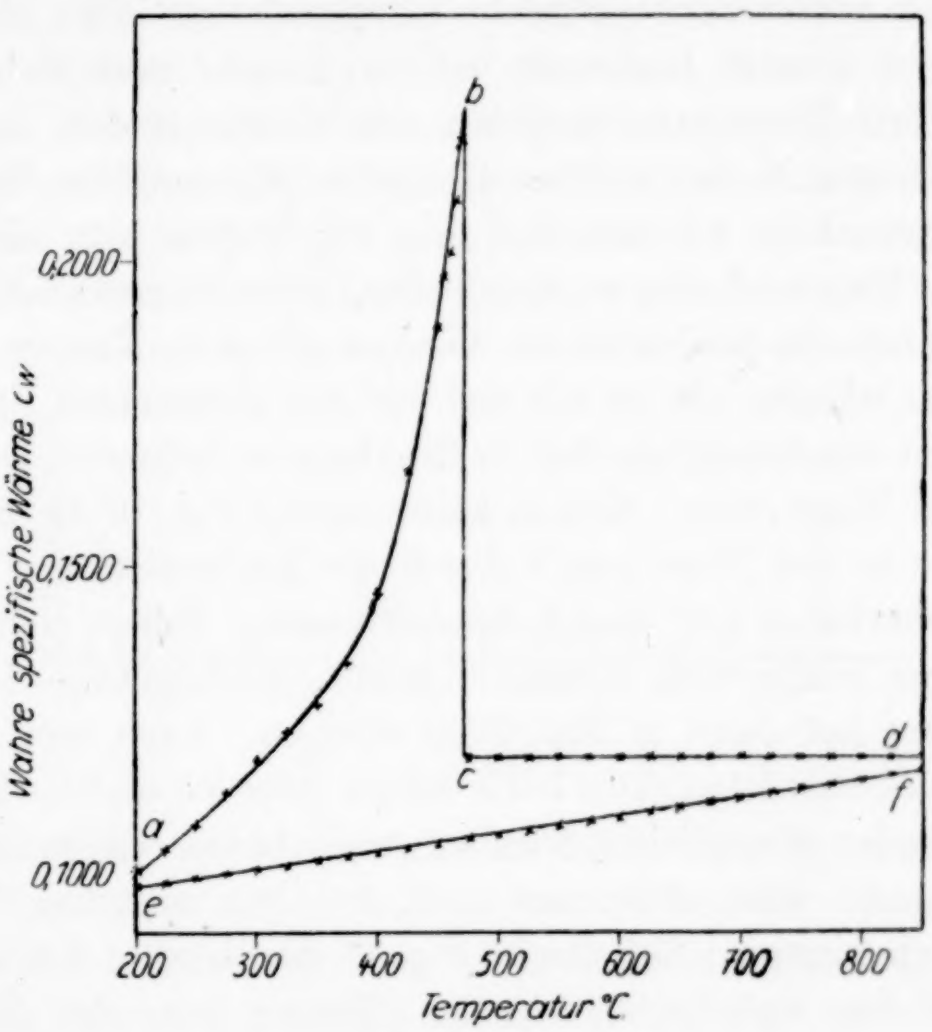


Fig. 11.

des Wärmeinhaltes selber geführt wird, also zu dem gleichen Ergebnisse kommt, wie es P. Weiss[2]) für die Umwandlung der ferromagnetischen Stoffe erhalten hat. Indessen besteht doch zwischen beiden Erscheinungen insofern ein Unterschied, als nur bei den ferromagnetischen Stoffen bei der Umwandlungstemperatur eine starke, fast diskontinuierliche Änderung der Magnetisierbarkeit beobachtet wird. Zur Erklärung des dabei auftretenden Wärmeeffektes, den er als eine Diskontinuität der wahren spezifischen Wärmen anspricht, hat P. Weiss seine Theorie des molekularen Feldes aufgestellt, mit deren Hilfe er die beobachtete Größe dieser Diskontinuität erklären

[1]) Vgl. dazu Alfred Carrard, Diss. Zürich, Techn. Hochschule 1916.
[2]) Pierre Weiss, Phys. Ztschr. **9** (1908), 358.

kann. Für die Umwandlung des β-Messings liegen aber die Verhältnisse insofern einfacher, als hier das Auftreten fremder Energiearten entsprechend der Magnetisierung und Entmagnetisierung nicht nachgewiesen ist. Wir können hier daher die Erfahrungen benutzen, die an solchen Vorgängen gewonnen sind, bei denen das Auftreten fremder Energiearten nicht in Frage kommt. Dann ist es aber ausgeschlossen, daß, wie in Fig. 10 dargestellt, die Abhängigkeit des Energieinhaltes eines homogenen Systems von der Temperatur in zwei direkt aneinanderstoßenden Temperaturbereichen durch zwei verschiedene Gesetze bestimmt wird. Vielmehr muß sich zwischen diesen beiden Temperaturbereichen ein dritter finden, in welchem das eine Gesetz in das andere übergeht. Mit anderen Worten, die beiden Kurvenäste $a\,b$ und $b\,c$ (Fig. 10) dürfen sich nicht direkt schneiden. Man muß also an den in Fig. 10 und ebenso an den in Fig. 9 und 11 durch die beobachteten Punkte gelegten Kurven eine Veränderung anbringen, um sie mit den aus den allgemeinen Erfahrungen gewonnenen Gesetzmäßigkeiten in Einklang zu bringen. Dazu stehen formal zwei Wege offen. Einmal kann man in Fig. 10 die beiden Äste $a\,b$ und $b\,c$ in der Nähe von b durch ein kontinuierliches Stück ineinander überleiten und damit die Auffassung, daß es sich um einen Vorgang im homogenen System handelt, beibehalten. Die gleiche Veränderung hat dann in Fig. 9 zu erfolgen. Auch hier müssen in der Nähe des Schnittpunktes b die beiden Äste $a\,b$ und $b\,c$ kontinuierlich ineinander übergeleitet werden, was ebenso wie in Fig. 10 geschehen kann, ohne daß man mit den beobachteten Werten in Widerspruch kommt. Für die in Fig. 11 dargestellte Kurve der Abhängigkeit der wahren spezifischen Wärme von der Temperatur würde die Veränderung darin bestehen, daß der Abfall bei $b\,c$ nicht diskontinuierlich bei konstanter Temperatur, sondern innerhalb eines engen Temperaturbereiches von höchstens 5 Graden stattfände. Der zweite Weg, ein direktes Schneiden der beiden Kurvenäste ab und bc in Fig. 10 zu vermeiden, bestände darin, die Kurve $a\,b$ einige Grade unterhalb b, etwa bei d, abzubrechen und den Endpunkt d durch ein vertikales Stück $d\,e$ mit der Verlängerung von $c\,b$ über b hinaus zu verbinden, so wie es in Fig. 10a schematisch dargestellt ist. Damit läßt man die Annahme, daß der Vorgang sich in einem homogenen System ab-

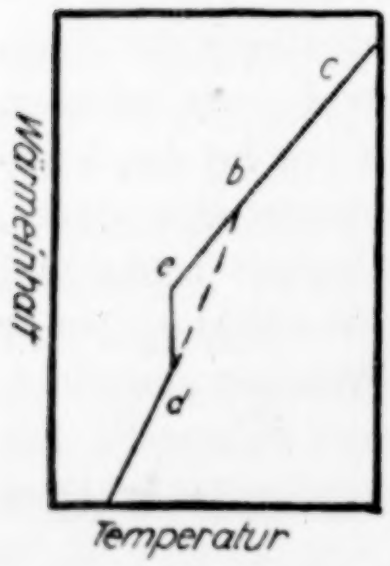


Fig. 10a.

spielt, fallen. Man hat dann eine aus zwei voneinander getrennten Kurvenstücken $a\,d$ und $c\,e$ bestehende Kurve mit einer Diskontinuität bei $d\,e$, von denen $a\,d$ sich auf die bei niederer, $c\,e$ auf die bei höherer Temperatur stabile Phase bezieht. Die Energiedifferenz zwischen den beiden Phasen bei der Umwandlungstemperatur, deren Größe durch die Länge des vertikalen Stückes $d\,e$ dargestellt wird, kann so klein sein, daß sie sich der Beobachtung entzieht. Daher braucht man auch für diesen Fall von den beobachteten Werten in Fig. 10 nicht abzuweichen. In Fig. 11 müßte der Endpunkt b des Stückes $a\,b$ in die Unendlichkeit fallen, da bei einer mit dem Auftreten einer neuen Phase verknüpften Umwandlung die wahre spezifische Wärme bei der Umwandlungstemperatur diesen Wert annehmen muß. Dementsprechend müßte in Fig. 9 das Kurvenstück $a\,b$ in seinem Endpunkte b eine vertikale Tangente haben, was sich ohne Veränderung

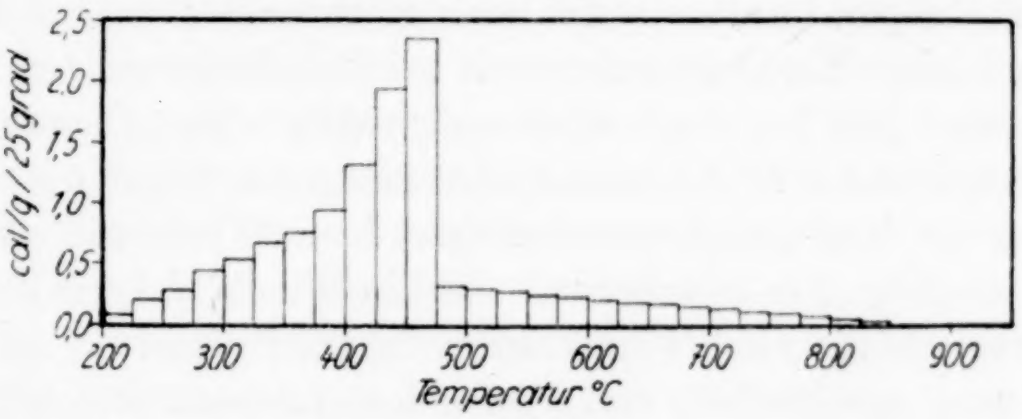


Fig. 12.

der beobachteten Werte ermöglichen läßt. Die im folgenden angeführten Ergebnisse zeigen, daß der zweite Weg der einzuschlagende ist, da es sich hier nicht um einen ausschließlich in homogener Phase verlaufenden Vorgang handeln kann. Wenn man nämlich die in Tabelle 4 enthaltene Differenz $c_{m\,20}^{\,t}$ korrigiert — $c_{m\,20}^{\,t}$ berechnet zwischen der ermittelten und der nach der Mischungsregel berechneten mittleren spezifischen Wärme mit dem Temperaturintervall $t^0 - 20^0$, für das diese spezifischen Wärmen gelten, multipliziert, so erhält man, Additivität der Atomwärmen vorausgesetzt, die Wärmetönung des in der betreffenden Legierung verlaufenden Vorganges für dieses Temperaturintervall. Geschieht dies für zwei verschiedene Temperaturintervalle t_1^0—20^0 und t_2^0—20^0, so erhält man aus der Differenz dieser beiden Werte die Wärmetönung des betreffenden Vorganges in dem Temperaturintervall t_1^0 bis t_2^0. Das ist für je 25^0 Temperaturdifferenz zwischen den Temperaturen 850^0 und 200^0 geschehen. Die erhaltenen Werte sind in Tabelle 5 zusammengestellt und in Fig. 12 graphisch dargestellt, indem der Inhalt der

Tabelle 5.

Wärmetönung in einer Cu-Zn-Legierung mit 51,81% Cu.

Temperatur-intervall	cal/gr/25°	Temperatur-intervall	cal/gr/25°
850—825	0,0330	525—500	0,2930
825—800	0,0530	500—475	0,3130
800—775	0,0730	475—450	2,3540
775—750	0,0930	450—425	1,9365
750—725	0,1130	425—400	1,3285
725—700	0,1330	400—375	0,9450
700—675	0,1530	375—350	0,7460
675—650	0,1730	350—325	0,6610
650—625	0,1930	325—300	0,5200
625—600	0,2130	300—275	0,4450
600—575	0,2330	275—250	0,2780
575—550	0,2530	250—225	0,2025
550—525	0,2730	225—200	0,0985

über der Temperaturachse errichteten Rechtecke der Anzahl der in dem zugehörigen Temperaturintervall bei der Abkühlung frei werdenden Calorien pro 1 g Legierung entspricht. Man bemerkt, daß zwischen 850 und 475° die bei der Abkühlung um je 25° freiwerdénde Wärmemenge langsam linear ansteigt. In dem Intervall 475—450° ist der Anstieg ein plötzlicher. Die in diesem Intervall bei der Abkühlung entwickelte Wärmemenge ist fast 8mal so groß, wie die in dem unmittelbar vorhergehenden Intervall 500—475° entwickelte. Bei weiterer Abkühlung nehmen die frei werdenden Wärmemengen langsam wieder ab. Der im Vorstehenden eingeschlagene Weg der Berechnung ergibt die Temperatur, bei welcher der plötzliche Anstieg der bei der Abkühlung frei werdenden Wärmemenge erfolgt, als zwischen 475 und 450° liegend. Genauer ergibt sich diese Temperatur aus der in Fig. 11 dargestellten Kurve *a b c d* der Abhängigkeit der wahren spezifischen Wärme von der Temperatur, wenn man in Betracht zieht, daß die Werte der nach der Mischungsregel berechneten mittleren spezifischen Wärmen (Tabelle 4) mit der Temperatur nur wenig und angenähert linear ansteigen, so daß das gleiche daher auch für die nach der Mischungsregel berechneten wahren spezifischen Wärmen gelten muß. Stellt man, wie es in Fig. 11 geschehen ist, im gleichen Koordinatensystem die Kurve *a b c d* der gefundenen wahren spezifischen Wärmen und die Gerade *e f* der nach der Mischungsregel berechneten wahren spezifischen Wärmen dar, so ergibt der Inhalt des von den beiden Kurven eingeschlossenen Flächenstückes die in jedem Temperaturintervall durch den in der Legierung stattfindenden Vorgang entwickelte Wärmemenge. Dieser

Inhalt und damit die entwickelte Wärmemenge zeigt nun eine diskontinuierliche Zunahme bei der gleichen Temperatur, bei der die Diskontinuität in der wahren spezifischen Wärme auftritt, d. h. bei $b\,c = 473^0$. Diese Temperatur stimmt, wenn auch nicht genau, so doch angenähert überein, mit der mit Hilfe von Abkühlungskurven ermittelten, die sich als zwischen 464 und 460° liegend ergab (Tabelle 1). Wenn man, was gleichfalls mit den direkt erhaltenen Ergebnissen des Experiments in Einklang zu bringen ist, annimmt, daß die starke Änderung der wahren spezifischen Wärme nicht diskontinuierlich bei konstanter Temperatur (473°), sondern innerhalb eines engen, höchstens 5° betragenden Temperaturintervalls stattfände (vgl. S. 214), so kommt man zu dem Ergebnisse, daß der starke Anstieg der Wärmeentwicklung zwar nicht diskontinuierlich, aber doch in einem engen, zwischen 475 und 470° liegenden Temperaturbereich stattfindet. Es ist für die unmittelbar folgenden Ausführungen belanglos, ob der Anstieg der Wärmeentwicklung streng diskontinuierlich oder in einem sehr engen Temperaturbereich erfolgt. Der Anblick der Fig. 11 und 12 zeigt unmittelbar, daß es sich hier nicht um einen ausschließlich in homogener Phase verlaufenden Vorgang handeln kann, da mit einem solchen der plötzliche Anstieg der entwickelten Wärmemenge bei etwa 475° unverträglich ist. Bei einem im homogenen System verlaufenden Vorgange müßte von 475° ab auch nach höherer Temperatur zu ein allmähliches Fallen der frei werdenden Wärmemengen erfolgen, ähnlich, wenn auch vielleicht etwas rascher, wie es nach niederer Temperatur zu stattfindet. Der Vorgang kann sich also nicht vollständig in einem homogenen Systeme abspielen, vielmehr muß sich bei der Abkühlung zwischen 475 und 470° unter Freiwerden von Wärme eine neue Phase ausscheiden, in welcher dann bei fortgesetzter Abkühlung noch weitere Veränderungen vor sich gehen, die mit allmählich abnehmender Wärmeentwicklung verknüpft sind. Falls diese letzte Änderung des Wärmeinhaltes mit der Änderung physikalischer Eigenschaften verbunden ist, müssen diese, weil jetzt im homogenen System stattfindend, ebenfalls allmählich erfolgen. In der Tat ist von Matsuda[1]) und Imai[2]) in derartigen Legierungen eine allmählich verlaufende Veränderung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten[1]) und des Temperaturkoeffizienten des elektrischen Widerstandes[1]) [2]) beobachtet worden, welche bei der Abkühlung bei 480° begann.

[1]) Tsutomu Matsuda, l. c.

[2]) Hiroshi Imai, l. c.

Auch der geringe Betrag der Wärmetönung spricht dagegen, daß es sich um einen ausschließlich in homogener Phase verlaufenden Vorgang handelt, sofern man diesen nach TAMMANN und HEUSLER (l. c.) als eine nach höherer Temperatur zunehmende Dissoziation der Verbindung CuZn in Cu- und Zn-Atome anspricht. Unsere Kenntnisse bezüglich des zahlenmäßigen Zusammenhanges zwischen der Verschiebung des Gleichgewichtes in einem homogenen Systeme bei Änderung der Temperatur und der Größe der Wärmetönung des durch diese Temperaturänderung bewirkten Vorganges beschränken sich allerdings auf Gase und verdünnte Lösungen, wo die sogenannte Reaktionsisochore gilt. Man wird jedoch annehmen können, daß, wenn es sich wie hier nur um die Ermittlung der Größenordnung einer Wärmetönung handelt, diese Formel auch auf konzentrierte flüssige und feste Lösungen angewandt werden kann. Da nach Tabelle 4 bei 250° die gefundene mittlere spezifische Wärme innerhalb der Fehlergrenzen gleich der nach der Mischungsregel berechneten ist, so muß man annehmen, daß die Vereinigung der freien Atome bei dieser Temperatur praktisch vollständig geworden ist. Als die Temperatur, bei der die Vereinigung merkbar beginnt, können wir 850° annehmen, da die in dem Temperaturintervall von 850—825° frei werdende Wärmemenge schon so gering ist, daß sie das Resultat nicht mehr beeinflussen kann (Tabelle 5). In dem Temperaturgebiete 850—250° beträgt die gesamte bei der Abkühlung durch den Vorgang entwickelte Wärmemenge 11,809 cal/g. Daraus würde sich als Wärmetönung des angenommenen Vorganges $CuZn \rightleftarrows Cu + Zn$ der 129fache Betrag = 1523 cal pro Mol ergeben. Von diesen 11,809 cal pro Gramm werden frei zwischen 850 und 475° 2,5950 cal pro Gramm, zwischen 475 und 425° 4,2905 cal pro Gramm und zwischen 425 und 250° 4,9235 cal pro Gramm. Wenn man die Menge der zusammengetretenen Atome proportional der bei der Abkühlung entwickelten Wärmemenge setzt, kommt man zu dem Ergebnis, daß zwischen 850 und 475° 22%, zwischen 475 und 425° 36,3% und zwischen 425 und 250° der Rest, 41,7% der freien Atome, zusammengetreten sind. Aus der für das Intervall 475—425° sich ergebenden Zunahme des undissoziierten Anteiles von 22% auf 22 + 36,3% = 58,3% ergibt sich nach der Reaktionsisochore eine Wärmetönung von 46170 cal pro Mol. Diese Wärmetönung ist mehr als 30mal so groß, wie die beobachtete. Nimmt man an, daß der Vorgang in einer allmählichen Umwandlung einer bei höherer Temperatur beständigen Molekülart von der Formel CuZn in eine bei niederer Temperatur beständige

Molekülart von der gleichen Formel besteht, so kommt man auf dem gleichen Wege zu einer Wärmetönung von 33160 cal pro Mol, d. h. auf mehr als den 20fachen Betrag der beobachteten. Die beiden errechneten Beträge weichen hinsichtlich ihrer Größenordnung derartig von den beobachteten ab, daß man nicht annehmen kann, daß eine der angenommenen Reaktionen, wenn sie in homogener Phase verläuft, die Ursache des thermischen Verhaltens des 51,81% Kupfer enthaltenden Messings ist. Man kann natürlich die beobachtete und die für einen Vorgang im homogenen System berechnete Wärmetönung dadurch miteinander in Einklang bringen, daß man annimmt, daß die zerfallende oder sich umwandelnde Molekülart ein wesentlich höheres Molekulargewicht als CuZn besitzt. Wir werden weiter unten sehen, daß eine solche Annahme berechtigt ist. Aber dann bleibt immer noch der Widerspruch bestehen, daß die bei der Abkühlung frei werdende Wärmemenge von etwa 475° nach höherer Temperatur zu einen entweder diskontinuierlichen oder zum mindesten äußerst schroffen Abfall erleidet. Es bleibt daher keine andere Möglichkeit, als die, daß bei der Umwandlung des β-Messings mindestens eine neue Phase auftritt. Die gefundene Diskontinuität der spezifischen Wärme muß mit einer bei gleicher Temperatur liegenden Diskontinuität des Wärmeinhaltes verknüpft sein.

Die Übereinstimmung, die im thermischen Verhalten zwischen der Umwandlung der ferromagnetischen Stoffe und des β-Messings besteht, hat sich als sehr weitgehend herausgestellt. Es erscheint daher wahrscheinlich, daß diese Umwandlungen auf die gleichen Ursachen zurückzuführen sind, indem auch bei der Umwandlung der ferromagnetischen Metalle eine neue Phase entsteht, die sich hinsichtlich ihres Wärmeinhaltes nur um einen geringen Betrag von der ursprünglichen unterscheidet. In der Tat ist von dem einen von uns gemeinsam mit K. Bode[1]) schon vor einiger Zeit auf Abkühlungs- und Erhitzungskurven von reinem Eisen ein kurzer deutlicher Haltepunkt bei der Temperatur, bei der die Magnetisierbarkeit sich am stärksten ändert, nachgewiesen worden, woraus sich auch für das Eisen das Vorhandensein zweier durch ihren Wärmeinhalt um einen geringen Betrag voneinander verschiedener Phasen bei der Temperatur der magnetischen Umwandlung ergibt. Es sei an dieser Stelle hervorgehoben, daß bis jetzt weder bei der magnetischen Um-

[1]) R. Ruer u. K. Bode, Stahl und Eisen **45** (1925), 1184; R. Ruer, Z. anorg. u. allg. Chem. **165** (1927), 142.

wandlung des Eisens[1]), noch bei der Umwandlung des β-Messings[2]) eine Veränderung der Gitterstruktur nachgewiesen werden konnte. Das Auftreten neuer kristallisierter Phasen braucht also nicht notwendig mit einer nachweisbaren Veränderung des Raumgitters verknüpft zu sein.

3. Die übrigen Kristallarten.

Die l-Kurve $C\,D$ der beginnenden und die s-Kurve $C\,K$ der beendeten Erstarrung der γ-Mischkristalle sind wiederum konkav zur Konzentrationsachse gekrümmt und münden mit horizontaler Tangente in den Punkt C ein. In C (= 40,2% Kupfer) findet demnach einheitliche Erstarrung bei konstanter Temperatur (835°) statt (vgl. Tabelle 1). Auch ein Regulus mit 39,4% Kupfer erstarrte noch einheitlich bei innerhalb der Fehlergrenzen gleicher Temperatur (gefunden 834°), wogegen bei einem Regulus mit 37,9% Kupfer der Erstarrungsbeginn merklich niedriger, bei 831° lag und die Erstarrung nicht mehr einheitlich, sondern in einem Temperaturintervall von 8° erfolgte. Mit wachsendem Zinkgehalt sinkt der Schmelzpunkt bei gleichzeitiger Vergrößerung des Kristallisationsintervalls immer stärker, bis die Temperatur der Horizontalen $K\,N\,D$ erreicht wird. Die Temperatur dieser Horizontalen, auf der sich bei der Abkühlung γ-Kristalle von der Konzentration K mit Schmelze D zu δ-Kristallen von der Konzentration N umsetzen, ist zu 704° anzunehmen, da auf den Erhitzungskurven bei allen entsprechenden Konzentrationen bei dieser Temperatur Haltepunkte beobachtet wurden, während die auf den Abkühlungskurven gefundenen Haltepunkte zwischen 696° bei 28,1% Kupfer und 700° bei 22,1% Kupfer lagen, ihre Temperatur also durch Unterkühlung beeinflußt wurde. Die Konzentration des Punktes D ergibt sich aus dem Schnittpunkte der Horizontalen $K\,N\,D$ mit der l-Kurve $C\,D$ zu 20,0% Kupfer, die Konzentration des Punktes K aus dem Schnittpunkt der gleichen Horizontalen mit der s-Kurve $C\,K$ zu 29,8% Kupfer. Von den untersuchten Legierungen mit 20—30% Kupfer, deren Konzentrationen sich um je 2% voneinander unterscheiden, zeigte die Legierung mit 26,1% Kupfer das Maximum der Haltezeiten auf der Horizontalen $K\,N\,D$. Bei dieser Konzentration kann jedoch die Konzentration des Punktes N nicht liegen, da bei einer solchen Legierung die Erstarrung erst bei 662° beendet ist, mithin bei der Umsetzung auf der Horizontalen $K\,N\,D$ noch Schmelze übrigbleibt. Die Konzentration von N liegt daher

[1]) A. Westgren u. A. E. Lindh, Z. phys. Chem. **98** (1921), 181.

[2]) Freiherr v. Goeler u. G. Sachs, Die Naturwissenschaften **16** (1928), 412.

bei etwas höherem Kupfergehalte und zwar zwischen 26 und 28% Kupfer, d. h. bei rund 27% Kupfer. Legierungen von Konzentrationen zwischen N (= 27% Kupfer) und D (= 20% Kupfer) bestehen, wenn die Reaktion auf der Horizontalen $K\,N\,D$ beendet ist, aus durch Umsatz von γ-Mischkristallen K mit Schmelze D gebildeten δ-Mischkristallen N und Schmelze D. Die direkte Ausscheidung der δ-Mischkristalle aus der Schmelze wird durch den Ast $D\,E$ der l-Kurve und $N\,L$ der s-Kurve wiedergegeben. Die Temperatur der Horizontalen $L\,O\,E$, auf der sich bei der Abkühlung δ-Kristalle von der Konzentration L mit Schmelze E zu ε-Kristallen von der Konzentration O umsetzen, ist zu 601° angenommen, da auf den Erhitzungskurven bei allen entsprechenden Konzentrationen bei dieser Temperatur Haltepunkte beobachtet wurden, während die auf den Abkühlungskurven gefundenen Haltepunkte zwischen 592 und 594° auftraten. Die Konzentration des Punktes E ergibt sich aus dem Schnittpunkt der Horizontalen $L\,O\,E$ mit dem Ast $D\,E$ der l-Kurve zu 11,6% Kupfer. Die Konzentration des Punktes L liegt zwischen 24,1 und 22,1% Kupfer, da auf der Erhitzungskurve einer Legierung mit 22,1% Kupfer noch ein sehr ausgeprägter Haltepunkt bei 601° auftrat, während er auf der Erhitzungskurve einer Legierung mit 24,1% Kupfer nicht mehr zu finden war, statt dessen aber eine sehr deutliche Verzögerung bei 590° beobachtet wurde. Verbindet man den Punkt R der Horizontalen $Q\,R\,S$ mit dem durch ein Kreuz gekennzeichneten, bei 24,1% Kupfer und 590° liegenden direkt beobachteten Punkt durch eine gerade Linie, so ergibt sich durch Verlängerung dieser Geraden nach höherer Temperatur zu die Konzentration von L zu 23,5% Kupfer. Die Konzentration des Punktes O ließ sich aus der Dauer der Haltezeiten auf der Horizontalen $L\,O\,E$ nicht genau ermitteln. Sie kann danach entweder zwischen 20 und 22% Kupfer oder auch bei einem Kupfergehalte von etwas weniger als 20% liegen. Durch kontinuierliche Fortführung des Astes $M\,O$ der s-Kurve der Ausscheidung der ε-Kristalle aus der Schmelze, dessen Temperaturen für die Konzentrationen 14, 16 und 18% Kupfer den Erhitzungskurven mit genügender Genauigkeit entnommen werden konnten und die durch Kreuze gekennzeichnet sind, bis zum Schnittpunkte mit der Horizontalen $L\,O\,E$ ergab sich die Konzentration von O zu 21% Kupfer in genügender Übereinstimmung mit Bauer und Hansen[1]), die diese Konzentration mit Hilfe mikroskopischer Gefügeuntersuchungen bei 21,5% Kupfer fanden. Auf der Hori-

[1]) O. Bauer u. M. Hansen, l. c., S. 134.

zontalen $Q\,R\,S$ zerfallen bei der Abkühlung die δ-Mischkristalle R in γ-Mischkristalle Q und ε-Mischkristalle S. Die dieser Horizontalen entsprechenden Haltepunkte lagen auf den Erhitzungskurven bei allen Konzentrationen bei 564°, während sie auf den Abkühlungskurven zwischen 542 und 562° auftraten. Die Temperatur dieser Horizontalen ist daher zu 564° angenommen. Aus der, wie stets, den Abkühlungskurven entnommenen Dauer der Haltezeiten auf $Q\,R\,S$ bestimmen sich die Konzentrationen von Q zu 30%, R zu 26% und S zu 21% Kupfer. Die Ausscheidung der ε-Mischkristalle aus der Schmelze wird durch die l-Kurve $E\,F$ und die s-Kurve $O\,M$ wiedergegeben. Auf der Horizontalen $M\,P\,F$ setzen sich bei der Abkühlung ε-Kristalle M mit Schmelze F zu η-Kristallen P um. Die Temperatur der Haltepunkte von $M\,P\,F$ lag sowohl auf den Abkühlungs- wie auf den Erhitzungskurven bei 423°. Die Konzentration des Punktes F ergibt sich aus dem Schnittpunkte der Horizontalen $M\,P\,F$ mit der l-Kurve $E\,F$ zu 1,5% Kupfer. Aus der Länge der Haltezeiten ergibt sich die Konzentration von M zu 13% Kupfer, während P sehr nahe bei F liegen muß, so daß seine Konzentration in Übereinstimmung mit Haughton und Bingham[1]) zu 2,0% angenommen werden kann. Die direkte Ausscheidung der η-Mischkristalle aus der Schmelze wird durch den kleinen Ast $F\,G$ der l-Kurve und den entsprechenden $P\,G$ der s-Kurve dargestellt.

Die im Gebiete des vollständig kristallisierten liegenden Grenzkurven lassen sich mit Hilfe von Abkühlungskurven nicht bestimmen. Der Verlauf der γ $(\gamma+\varepsilon)$-Grenzkurve $Q\,X$ und der ε $(\varepsilon+\eta)$-Grenzkurve $M\,Z$ ist neuerdings mit Hilfe mikroskopischer Gefügeuntersuchungen von Bauer und Hansen[2]) bestimmt worden. Bezüglich der $(\gamma+\varepsilon)$ ε-Grenzkurve $S\,Y$ ist angenommen worden daß sie parallel der Temperaturachse verläuft, da Bauer und Hansen[3]) zwischen 500 und 300° keine Löslichkeitsänderung von γ- in ε-Kristallen beobachteten. Der Verlauf der $(\varepsilon+\eta)$ η-Grenzkurve $P\,P'$ ergibt sich aus der Untersuchung von Haughton und Bingham.[4]) Die Konzentration von X liegt bei 32,2% Kupfer, von Y bei 21% Kupfer, von Z bei 13,5% Kupfer und von P' bei 0,8% Kupfer.

Weitere Umwandlungen im kristallisierten Zustande, als die erwähnten, machten sich durch thermische Effekte auf den Abkühlungs-

[1]) J. L. Haughton u. K. E. Bingham, Proc. Roy. Soc. Ser. A, 99 (1921), 47.
[2]) O. Bauer u. M. Hansen, l. c., S. 128.
[3]) O. Bauer u. M. Hansen, l. c., S. 134.
[4]) J. L. Haughton u. K. E. Bingham, l. c.

kurven nicht bemerkbar Doch zeigte sich nach dem Erkalten der Schmelzen mit 16, 14 und 12% Kupfer, daß die als Schmelzgefäße benutzten Porzellanröhren gesprungen waren. Nach den Untersuchungen von T. Turner und M. T. Murray[1]) und K. Jokibe[2]) rührt diese Erscheinung nicht, wie man vermuten sollte, von einer mit starker Volumvermehrung verbundenen Umwandlung der ε-Mischkristalle, sondern von einer starken Ausdehnung während der Erstarrung her.

4. Chemische Verbindungen.

Die Frage nach den zwischen Kupfer und Zink bestehenden chemischen Verbindungen ist häufig erörtert worden. Wir verweisen hinsichtlich dieses Gegenstandes auf die schon oft erwähnte Arbeit von Bauer und Hansen[3]), in der man eine historisch-kritische Darstellung der zur Entscheidung dieser Frage benutzten Methoden und der mit ihrer Hilfe erhaltenen Ergebnisse findet. Aus dieser Darstellung ergibt sich, daß auch durch die in den letzten Jahren erfolgreich einsetzende Erforschung der Gitterstruktur keine endgültige Klärung erfolgt ist. Das erscheint begreiflich, wenn man bedenkt, daß die Kenntnis der Gitterstruktur von vornherein höchstens über die Verteilung der einzelnen Atome in einem Raumgitter aufklären kann, daß sie aber über die Kräfte, die zwischen den einzelnen Atomen wirksam sind, nichts aussagt. Ohne weitere Erfahrungen kann man daher bei Atomgittern nicht entscheiden, ob es sich um ein physikalisches Gemisch (feste Lösung) oder um eine Verbindung handelt. In dieser Hinsicht ist der Erkenntnis, die die Erforschung der Gitterstruktur zu vermitteln vermag, vorläufig wenigstens eine Grenze gesetzt. A. Westgren und G. Phragmén[4]) suchen diese Grenze dadurch zu erweitern, daß sie es zunächst für unwahrscheinlich erklären, daß zwischen den interatomaren Kräften in einer festen Lösung und einer Verbindung ein wesentlicher Unterschied bestehe. Sie sind vielmehr der Meinung, daß der Unterschied zwischen diesen beiden Körperklassen in ihrer Struktur liege und geben folgende Definitionen: „In einer idealen chemischen Verbindung sind strukturell gleichwertige Atome chemisch identisch. In einer idealen festen Lösung sind alle Atome strukturell gleichwertig". Wenn man die bisher bekannten gut charakterisierten chemischen Verbindungen, d. h. diejenigen, deren Zusammensetzung

[1]) T. Turner u. M. T. Murray, Journ. Inst. Metals **2** (1909), 98.
[2]) K. Jokibe, Journ. Inst. Metals **31** (1924), 225.
[3]) O. Bauer u. M. Hansen, l. c., S. 66.
[4]) A. Westgren u. G. Phragmén, Phil. Mag. **50** (1925), 311.

von ihrer Herstellungsart unabhängig ist, als ideal ansprechen darf, so wird damit ein schon lange bekannter Begriff für einen einzelnen Aggregatzustand in neuartiger Weise definiert. Diese neue Definition kann aber, weil nur für den kristallisierten Zustand geltend, den wesentlichen Inhalt des Begriffes der chemischen Verbindung nicht enthalten, weil dieser Begriff auch für andere Aggregatzustände eine Rolle spielt. Weiter unten wird gezeigt werden, daß die Formeln für die Kupfer–Zinkverbindungen, die mit dieser Definition verträglich sind, mit den Aussagen des Schmelzdiagrammes und unseren sonstigen Kenntnissen über diese Legierungen in Widerspruch stehen. Im Nachfolgenden soll versucht werden, die vorliegende Frage auf Grund der älteren Erfahrungen, die schon lange zu einer Unterscheidung zwischen physikalischen Gemischen und chemischen Verbindungen geführt haben, zu entscheiden. Eine reine chemische Verbindung kann als ein mindestens 2 Elemente enthaltendes System, das sich innerhalb eines gewissen nicht unendlich kleinen Druck- und Temperaturbereiches wie ein Einstoffsystem verhält, definiert werden.[1]) Alle anderen Definitionen müssen zu den gleichen Ergebnissen wie diese führen. Wir werden hiernach im Konzentrationsbereich einer homogenen festen Lösung die Existenz einer chemischen Verbindung annehmen, wenn 1. a) bei irgendeinem Drucke die Erstarrung oder eine Umwandlung bei einer bestimmten Konzentration bei konstanter Temperatur, wie bei einem reinen Stoffe stattfindet, und wenn 1. b) bei Änderung des Druckes die bei konstanter Temperatur vor sich gehende Erstarrung oder Umwandlung bei unveränderter Konzentration stattfindet (Gesetz der konstanten Proportionen). Die unter 1. b) genannte Bedingung hat allerdings bei kondensierten Systemen wegen des geringen Einflusses, den der Druck auf die Gleichgewichtszustände in solchen Systemen ausübt, ihrer experimentellen Prüfung bisher unüberwindliche Schwierigkeiten entgegengesetzt, weshalb die Angaben über die Existenz intermetallischer Verbindungen mit einer gewissen Unsicherheit behaftet sind. Daher fügen wir als weiteres Kriterium noch das folgende hinzu, daß 2. im Konzentrationsbereich einer festen Lösung erfahrungsgemäß bei der Konzentration einer reinen chemischen Verbindung eine oder mehrere physikalische Eigenschaften Extremalwerte erreichen. Wegen der praktischen Bedeutungslosigkeit der unter 1. b) genannten Bedingung ist das unter 2. genannte Kriterium von besonderer Bedeutung. Die Konzentrationen, bei denen im

[1]) Vgl. R. Ruer, Z. phys. Chem. **71** (1909), 352.

System Kupfer–Zink Erstarrung bei konstanter Temperatur stattfindet, sind diejenigen, bei denen die Schmelzkurve eine horizontale Tangente aufweist, d. h. $B = 62{,}1\%$ Kupfer und $C = 40{,}2\%$ Kupfer (Fig. 1). Von diesen beiden Konzentrationen verliert jedoch die Konzentration B, bei welcher zunächst einheitliche Erstarrung zu β-Kristallen stattfindet, sofort ihre Homogenität, indem sie unmittelbar nach beendeter Erstarrung eine Entmischung durch Ausscheidung von α-Kristallen erleidet. Diese Entmischung kann auch bei schroffster Abschreckung nicht gänzlich unterdrückt werden. Die Fig. 13 und 14 stellen mit Ammoniumpersulfat geäzte Schliffe von Kupfer–Zinklegierungen mit 62% Kupfer in 80facher Vergrößerung dar. Bei der durch Fig. 13 dargestellten Legierung wurde die Schmelze in eine 1,6 mm enge Kupferkokille, bei der durch Fig. 14 dargestellten in ein hohes mit Wasser gefülltes Gefäß ausgegossen. In beiden Fällen ist die Anwesenheit zweier Strukturelemente deutlich zu erkennen. Bei 62% Kupfer ist demnach keine Kupfer–Zinkverbindung anzunehmen. Bei der zweiten Konzentration, bei der Erstarrung bei konstanter Temperatur stattfindet, nämlich bei $C = 40{,}2\%$ Kupfer, erstarrt die Schmelze zu homogenen γ-Kristallen und bleibt bis zur Abkühlung auf gewöhnliche Temperatur homogen. Ferner zeigt sich bei ungefähr dieser Konzentration eine große Sprödigkeit und ein Härtemaximum, demnach Eigenschaften, welche intermetallische Verbindungen häufig aufweisen. Der spezifische Widerstand hat nach den übereinstimmenden Ergebnissen der Untersuchungen von von Matsuda (l. c.) und Imai (l. c.) ein Maximum bei ziemlich genau 40% Kupfer. Aus diesen Gründen hat man schon seit längerer Zeit angenommen, daß eine Kupfer–Zinkverbindung mit ungefähr 40% Kupfer existiere und ihr die Formel Cu_2Zn_3 zugeschrieben, welche 39,32% Kupfer verlangt. Besonders nachdrücklich ist Tafel[1]) mit den Worten: „Wenn also zwischen 30 und 41% Kupfer eine chemische Verbindung liegt, was nach dem Vorhergehenden als sicher anzunehmen ist, so kann dies nur Cu_2Zn_3 sein“ für die Existenz dieser Verbindung eingetreten. In der Tat sind auch für diese Konzentration die von uns S. 224 unter 1.a) und 2. angegebenen Bedingungen offensichtlich erfüllt

Die Untersuchung der Gitterstruktur des γ-Messings durch Westgren und Phragmén[2]) hat zu dem Ergebnis geführt, daß hier ein kubisches Gitter mit 52 Atomen im Elementarkubus vor-

[1]) Victor E. Tafel, Metallurgie **5** (1908), 375.
[2]) A. Westgren u. G. Phragmén, l. c.

liegt. Mit diesem Befunde kann die einfache Formel Cu_2Zn_3 nicht in Einklang gebracht werden. Nach einer etwas späteren Unter-

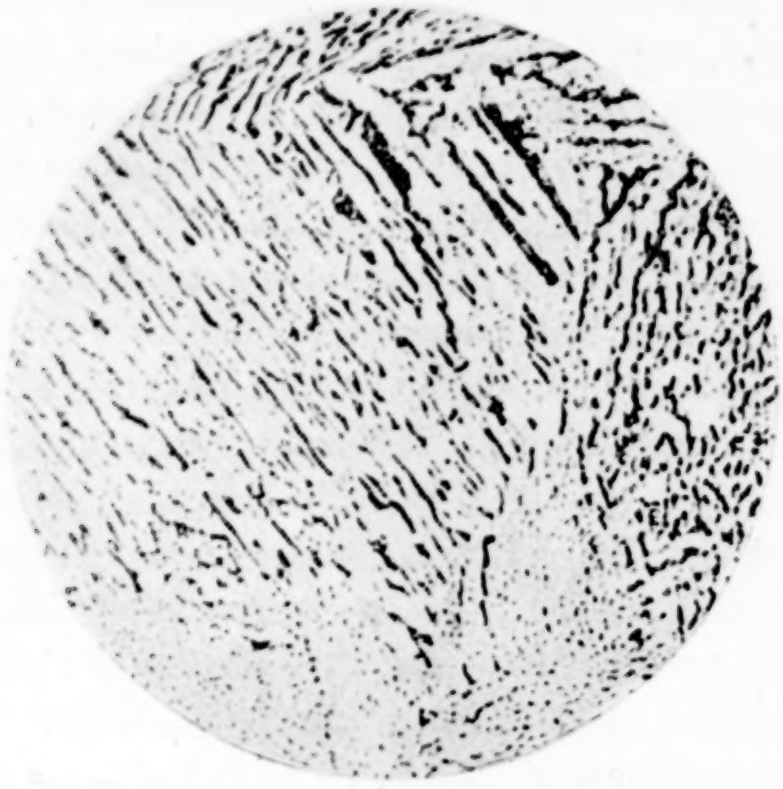


Fig. 13.

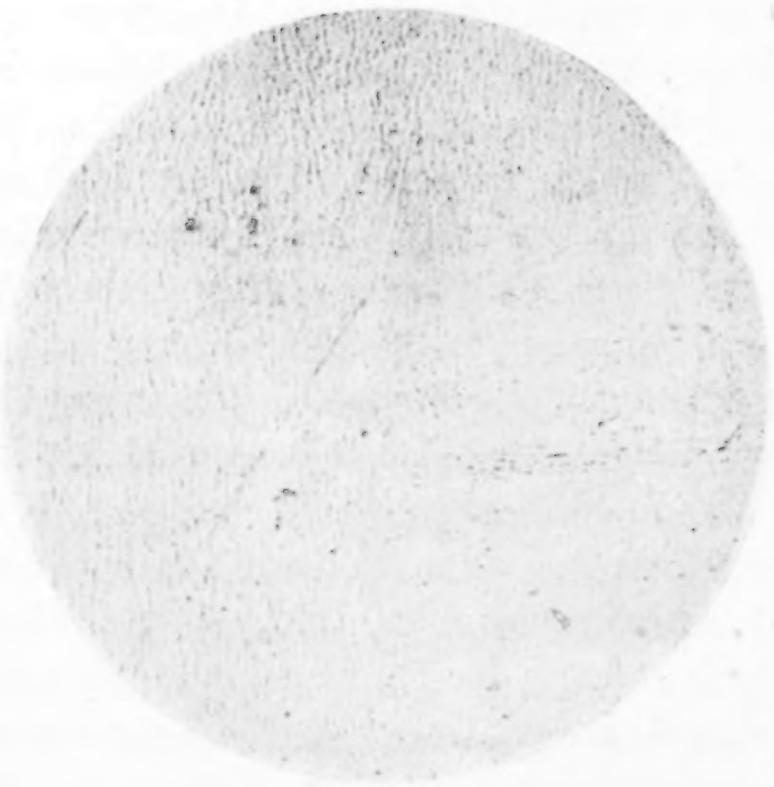


Fig. 14.

suchung von Bradley und Thewlis[1]) sind die 52 Atome des Elementarkubus des γ-Messings auf 4 Gruppen verteilt, in denen die

[1]) A. J. Bradley u. J. Thewlis, Proc. Roy. Soc. A, **112** (1926), 678.

Atome untereinander strukturell gleichwertig sind, und zwar enthält eine dieser Gruppen 24, eine 12 und die beiden anderen je 8 Atome. An welchen Punkten des Raumgitters sich die Zink- und Kupferatome befinden, ist beim Messing selbst schwer zu entscheiden, da sich die beiden Atomarten hinsichtlich ihres Streuungsvermögens nur sehr wenig voneinander unterscheiden. Da aber die Pulverphotogramme der γ-Phasen der CuZn-, AgZn- und AuZn-Legierungen außerordentlich ähnlich sind, so nehmen BRADLEY und THEWLIS (l. c.) an, daß diese Phasen in allen 3 Legierungsreihen vollständig analog aufgebaut sind und schließen aus den Ergebnissen der Untersuchung der AgZn- und AuZn-Legierungen, in denen sich die beiden Atomarten bezüglich ihres Streuungsvermögens viel mehr als Zink und Kupfer voneinander unterscheiden, daß von den 52 Atomen des Elementarkubus 20 aus Cu, Ag oder Au und 32 aus Zn bestehen. Das führt für die im Bereiche des γ-Messings auftretende Verbindung zu der Formel Cu_5Zn_8 mit 37,79% Kupfer. Diese Formel ist, wie ersichtlich, wohl mit der Definition von WESTGREN und PHRAGMÉN, nicht aber mit dem Schmelzdiagramm und den Eigenschaften der CuZn-Legierungen zu vereinbaren. BRADLEY und THEWLIS meinen allerdings, daß die von verschiedenen Beobachtern bei der Konzentration Cu_2Zn_3 gefundenen Extremalwerte einiger Eigenschaften des γ-Messings ebensogut bei der Konzentration Cu_5Zn_8, also bei einer etwas niedrigeren Kupferkonzentration liegen könnten. Demgegenüber sei aber hervorgehoben, daß IMAI (l. c.) und MATSUDA (l. c.) das Maximum des elektrischen Widerstandes bei fast genau 40% Kupfer gefunden haben, es demnach unwahrscheinlich ist, daß es unter 38% Kupfer liegen sollte. Ferner erstarrt, wie wir uns mit Hilfe der in Fig. 15 dargestellten Erhitzungskurven überzeugten, eine Legierung mit 39,4% Kupfer, deren Zusammensetzung der Formel Cu_2Zn_3 entspricht, bei konstanter Temperatur wie ein einheitlicher Stoff, dagegen eine Legierung mit 37,9% Kupfer, deren Zusammensetzung der Formel Cu_5Zn_8 entspricht, offensichtlich wie ein Gemisch, da ihre Erhitzungskurve ein Intervall

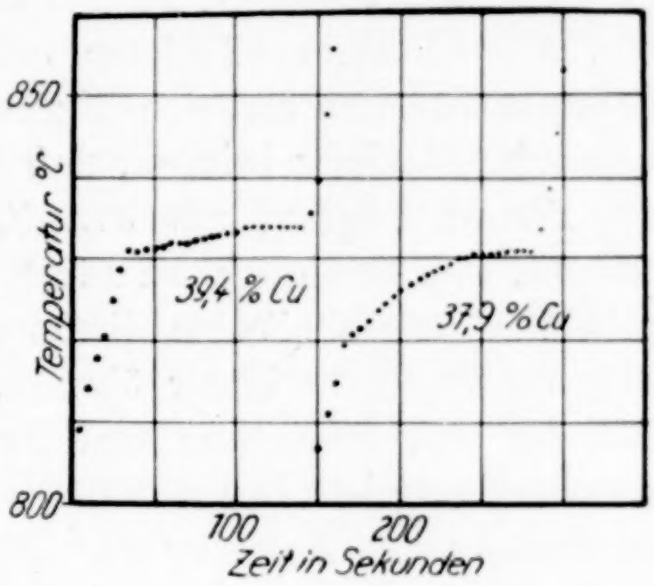


Fig. 15.

von 8° erkennen läßt. Auch liegt der Erstarrungspunkt der ersten Legierung um 3° höher, als der der zweiten. Eine Legierung von der Formel Cu_5Zn_8 verhält sich bei ihrer Erstarrung demnach sicher nicht wie ein reiner Stoff, und daß das auch bei Zimmertemperatur nicht der Fall ist, geht daraus hervor, daß das Maximum des Widerstandes bei der gleichen Konzentration gefunden wurde, bei der einheitliche Erstarrung erfolgt. Die in Frage stehende Verbindung kann demnach nicht die Formel Cu_5Zn_8 haben. Man kann, wenn man nicht auf der einfachen Formel Cu_2Zn_3 für die Verbindung besteht, den Befund eines 52 Atome enthaltenden Raumgitters mit dem Schmelzdiagramm und den Eigenschaften der CuZn-Legierungen dadurch in Einklang bringen, daß man der betreffenden Verbindung die Formel $Cu_{21}Zn_{21}$ mit 39,70% Kupfer zuerteilt. Diese Formel stimmt, weil sie einen noch näher bei 40% Kupfer liegenden Kupfergehalt verlangt, mit den direkt erhaltenen experimentellen Ergebnissen noch etwas besser überein, als die einfache Formel Cu_2Zn_3. Mit der von Westgren und Phragmén gegebenen Definition ist sie allerdings nicht in Einklang zu bringen und ebensowenig mit der Auffassung von Bradley und Thewlis. Vielleicht ist die Analogie unter den Legierungen des Zinks mit Kupfer, Silber und Gold doch nicht so weitgehend, wie die vorgenannten Forscher annehmen.

Die Annahme der Existenz einer weiteren Cu–Zn-Verbindung und zwar einer solchen von der Formel CuZn, welche 49,3% Kupfer verlangt, ist, obgleich bei dieser Konzentration keine Erstarrung bei konstanter Temperatur stattfindet, schon früher von verschiedener Seite[1]) befürwortet worden, weil die elektrische Leitfähigkeit und der Temperaturkoeffizient des elektrischen Widerstandes bei ungefähr 50% Cu ein Maximum haben. Nach den übereinstimmenden Ergebnissen der Untersuchungen von Andrews[2]), Owen und Preston[3]), sowie Westgren und Phragmén[4]) ist das Gitter des β-Messings, in dessen Konzentrationsbereich diese Verbindung fallen müßte, ein kubisches raumzentriertes Gitter. Nach Westgren und Phragmén besitzt dieses Gitter die sogenannte CsCl-Struktur, d. h. es ist aus zwei einander zentrierenden einfachen kubischen Gittern aufgebaut, von denen jedes hauptsächlich nur Atome der einen Art enthält.

[1]) Vgl. dazu O. Bauer u. M. Hansen, l. c., S. 74.

[2]) Mary R. Andrews, Phys. Rev. **18** (1921), 245.

[3]) E. A. Owen u. G. D. Preston, Proc. Phys. Soc. London, **36** (1), (1923), 49.

[4]) A. Westgren u. G. Phragmén, l. c.

Dies wird allerdings nicht aus direkten Beobachtungen, sondern wiederum nur aus der Analogie der β-Phasen des Messings mit den in den Systemen AgZn und AuZn auftretenden β-Phasen geschlossen (vgl. S. 227). Westgren und Phragmén betrachten daher das β-Messing als eine feste Lösung, welche die Verbindung CuZn als Basis hat. Auch die Formel CuZn ist wohl mit der Definition von Westgren und Phragmén, nicht aber mit dem Schmelzdiagramm und den Eigenschaften der CuZn-Legierungen zu vereinbaren. Zunächst fanden die meisten Beobachter, daß eine Legierung von der Formel CuZn im Gleichgewichtszustande bei Zimmertemperatur nicht homogen ist, sondern neben β-Kristallen eine geringe Menge γ-Kristalle enthält, ein Befund, dem jedoch neuerdings von Saldau und Schmidt[1]) auf Grund langdauernder Temperversuche widersprochen wurde. Westgren und Phragmén suchten ihrerseits diese Inhomogenität durch die Annahme, daß die Verbindung CuZn bei gewöhnlicher Temperatur nur stabil sei, wenn einige Prozent Kupfer darin gelöst sind, zu erklären. Sodann liegt das Maximum der elektrischen Leitfähigkeit bei Zimmertemperatur nach Matsuda (l. c.) und nach Imai (l. c.) sicher nicht genau bei der von der Formel CuZn verlangten Konzentration von 49,3% Kupfer, sondern bei etwa 51% Cu. Schließlich haben unsere in Tabelle 3 zusammengestellten Versuche ergeben, daß das Maximum der spezifischen Wärmen und damit das Maximum der Wärmetönung der zwischen 475 und 450° stattfindenden β-Umwandlung nicht bei 49,03 und 49,68% Cu, sondern bei 51,81% Cu auftritt. Daher kann eine Verbindung von der Formel CuZn nicht existieren, sondern nur eine solche mit einem etwas höheren Kupfergehalt. Die Formel Cu_7Zn_6 verlangt 53,14% Cu, und die Formel $Cu_{21}Zn_{20}$ 50,51% Cu. Diese Formeln, sowie alle mit zwischenliegendem Kupfergehalt sind mit der Konzentration des Maximums der elektrischen Leitfähigkeit und des Maximums der Wärmetönungen zwischen 475 und 450° vereinbar. Unter diesen Formeln ist eine solche auszuwählen, die auch mit dem als gesichert anzusehenden Ergebnisse der Untersuchung der Gitterstruktur, daß nämlich das Gitter der β-Phase ein kubisches raumzentriertes ist, in Einklang steht. Das einfache kubische raumzentrierte Gitter enthält 2 Gitterpunkte. Gibt man der Einheitszelle die doppelte Kantenlänge, so enthält sie die 2^3fache Menge, das sind 16 Gitterpunkte. Eine Einheitszelle von 3facher Kantenlänge enthält $2 \cdot 3^3 = 54$ Gitterpunkte. Die letztere ist die kleinste Elementarzelle, in der

[1]) P. Saldau u. J. Schmidt, l. c.

die Gitterpunkte so mit Cu- und Zn-Atomen besetzt sein können, daß man eine zwischen 53,1 und 50,5% liegende Cu-Konzentration erhält. Eine solche Zelle muß dann 28 Cu- und 26 Zn-Atome enthalten, wodurch man zu der Formel $Cu_{14}Zn_{13}$, welche 51,14% Cu verlangt, gelangt. Diese Formel, welche die einfachste gleichzeitig mit der Gitterstruktur und den Eigenschaften der CuZn-Legierungen verträgliche ist, ist auch mit dem allerdings nicht in allen Einzelheiten ermittelten Verlauf der Umwandlungskurven im Schmelzdiagramm Fig. 1 bzw. 4 verträglich, wonach bei etwa 460° beim Erkalten β-Kristalle t und β'-Kristalle v zu β''-Kristallen u, deren Konzentration in der Gegend von 51% Cu liegt, zusammentreten. Ein derartiges Verhalten ist bei intermetallischen Verbindungen häufiger beobachtet.[1])

Zusammenfassung.

Die wesentlichen Ergebnisse der vorstehenden Untersuchung lassen sich wie folgt zusammenfassen:

1. Es wurde der Verlauf der l- und der s-Kurve im System CuZn neu bestimmt, wobei der Verlauf der s-Kurve mit Hilfe von Erhitzungskurven ermittelt wurde. Es ergab sich, daß das Erstarrungsintervall bei der α- und besonders bei der β-Mischkristallreihe weit geringer ist, als bisher angenommen wurde. Bei zwei Konzentrationen, nämlich bei 62,1% Cu und 40,2% Cu findet einheitliche Erstarrung der Schmelze bei konstanter Temperatur statt.

2. Es wurde mit Hilfe von Abkühlungs- und Erhitzungskurven die in der β-Mischkristallreihe stattfindende Umwandlung untersucht. Die auf diesen Kurven beobachteten thermischen Effekte sprechen dafür, daß in dem Konzentrationsgebiete von 61—55% Cu nur eine einfache Umwandlung nach der Beziehung $\beta \rightleftarrows \beta''$ bei 444° stattfindet, während bei den kupferärmeren Legierungen mit 51 bis etwa 43% Cu Anzeichen einer doppelten Umwandlung nach der Beziehung $\beta \rightleftarrows \beta' \rightleftarrows \beta''$ bei 464 und 454° gefunden wurden.

3. Es wurden die mittleren spezifischen Wärmen $c_{m_{20}}^{t}$ für Kupfer, Zink und eine Reihe ihrer zwischen 80 und 45% Cu enthaltenden Legierungen bestimmt, wobei t in einzelnen Fällen zwischen 850 und 200° variiert wurde. Unter der Voraussetzung der Additivität der Atomwärmen läßt sich aus der Kenntnis der spezifischen Wärmen für jede Temperatur die bei der Abkühlung frei werdende

[1]) Vgl. dazu G. Tammann, Lehrbuch der heterogenen Gleichgewichte, S. 159 (1924).

Umwandlungswärme berechnen. Die maximale Umwandlungswärme wurde bei einem Regulus mit 51,81% Cu gefunden, der aus diesem Grunde besonders eingehend untersucht wurde. Das so ermittelte thermische Verhalten dieses Regulus bei der Umwandlungstemperatur, welches eine sehr weitgehende Übereinstimmung mit dem thermischen Verhalten des Eisens bei der Temperatur der magnetischen Umwandlung erkennen läßt, zeigt, daß es sich bei der Umwandlung des β-Messings nicht um einen ausschließlich in homogener Phase verlaufenden Vorgang handeln kann, sondern daß dabei mindestens eine neue Phase auftritt, obgleich ebensowenig wie beim Eisen eine Änderung der Gitterstruktur bei der Umwandlungstemperatur nachweisbar ist.

4. Nach den Aussagen des Schmelzdiagrammes in Verbindung mit den Eigenschaften der einzelnen Legierungen bestehen zwei Kupfer–Zinkverbindungen, von denen die eine im γ-Gebiet liegt und etwa 40% Cu enthält, während die andere im β-Gebiete liegende etwa 51% Cu enthält. Die Formel der ersten Verbindung ist, wenn nicht einfach Cu_2Zn_3, welche 39,32% Cu verlangt, $Cu_{21}Zn_{31}$, welche 39,70% Cu verlangt und im Gegensatz zur einfachen Formel mit der Gitterstruktur des γ-Messings verträglich ist. Unter Berücksichtigung der Gitterstruktur des β-Messings ergibt sich als einfachste Formel für die zweite Verbindung die Formel $Cu_{14}Zn_{13}$, welche 51,14% Cu verlangt.

Zum Schlusse sei dankend erwähnt, daß uns bei dieser Untersuchung Mittel der Gesellschaft von Freunden der Aachener Hochschule zur Verfügung standen.

Aachen, *Institut für theoretische Hüttenkunde und physikalische Chemie der Technischen Hochschule.*

Bei der Redaktion eingegangen am 7. August 1929.

Über chemische Sorption.

III. Zur Frage über heterogenes chemisches Gleichgewicht.

Von S. Liepatoff.

§ 1. Einleitung.

In der II. Mitteilung[1]) wiesen wir in einer Bemerkung kurz auf den eigentümlichen Verlauf der heterogenen chemischen Prozesse hin, in welchen die feste Phase kolloid ist und die Reaktion in der festen Phase verläuft. Diese Reaktion hat die äußeren Kennzeichen der Adsorption. Die Gleichung

$$K = \frac{x^2}{(N-x)\,c_1},$$

die in der II. Mitteilung abgeleitet war aus der Reaktion (im Gleichgewicht)

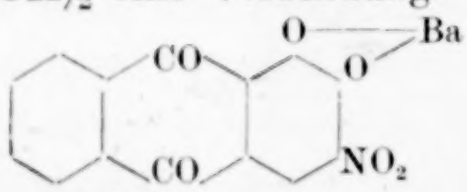
$$\underset{(N-x)}{HA} + \underset{c_1}{RA_1} \rightleftharpoons \underset{x}{HA_1} + \underset{x}{RA}$$

ändern wir ein wenig, indem wir für einen allgemeinen Fall annehmen, daß die Größe N die aktive Masse Molekeln bedeutet, die auf der Oberfläche der festen Phase sitzen und welche fast volumfrei sind (wie bei Kohle). Hier berühren wir nur die Reversibilität dieser Reaktionen und ihren Chemismus.

§ 2. Beweis des Chemismus der Reaktion.

Wir wollen zeigen, daß die Molekeln des gelösten Stoffes nicht mit elementaren Räumen reagieren, die sich nach Langmuir[2]) auf der Oberfläche der festen Phase befinden, sondern mit den Molekeln der festen Phase und so, daß an der Reaktion die ganze Masse der festen Phase teilnimmt.

In den vorhergehenden Mitteilungen wurde gezeigt, daß das NO_2-Alizarin mit $Ba(OH)_2$ eine Verbindung — Ba-Alizarat —



während einiger Minuten bildet.

[1]) I. und II. Mitteilung vgl. Z. anorg. u. allg. Chem. **152** (1926), 70 und **157** (1926), 22.

[2]) I. Langmuir, Journ. Amer. Chem. Soc. **40**, 1361.

Man muß bemerken, daß das Ba-Alizarat, welches in der Kälte mit Säuren reagiert, im Laufe von einigen Minuten auch freies NO_2-Alizarin bildet.

Versuch 1. 2 g Ba-Alizarat wurden mit 20 cm^3 CH_3COOH gemischt und auf einige Zeit stehen gelassen.

Anfangskonzentration CH_3COOH 0,1176 g pro 20 cm^3.
Eingetreten in die Reaktion 0,1099 g.

Versuch 2. Das gebildete Produkt — freies NO_2-Alizarin — und zurückgebliebenes, nicht durchreagiertes Alizarat, wurden abfiltriert und tüchtig durchgewaschen. Diese alsdann getrocknete Mischung wurde mit 50 cm^3 etwa $^1/_{20}$-n $Ba(OH)_2$ gesättigt.

Anfangskonzentration $Ba(OH)_2$ 0,4311 g pro 50 cm^3.
Eingetreten in die Reaktion 0,1566 g $Ba(OH)_2$.

Aus den gegebenen Größen des Versuches 1 wurde berechnet, daß sich 0,2610 g freies NO_2-Alizarin bildet, und aus dem Versuche 2 finden wir diese Größe (0,2662) experimentell. Damit wird der Reaktionsverlauf

$$R \cdot NO_2 \cdot O_2Ba + 2CH_3COOH \rightleftarrows RNO_2(OH)_2 + Ba(CH_3COO)_2,$$

d. h. die Reaktion der Verteilung der Base zwischen zwei Säuren — CH_3COOH und NO_2-Alizarin — bewiesen.

§ 3. Heterogenes chemisches Gleichgewicht.

Das Verschieben des Reaktionsgleichgewichtes mit Konzentrationsänderung der festen Phase ist die Ursache dafür, daß man diese Reaktionen ohne Vorbehalt den Adsorptionsreaktionen zurechnet. Diese Verschiebung ist klar vom chemischen Standpunkte, wie aus der II. Mitteilung folgt. Wir studierten das Gleichgewicht der zwei Reaktionen:

1. $R \cdot NO_2 \cdot (OH)_2 + Ba(CH_3COO)_2 \longrightarrow \cdots$
2. $R \cdot NO_2 \cdot O_2Ba + 2CH_3COOH \longrightarrow \cdots$

und variierten in beiden Fällen die Konzentration der festen und flüssigen Phase. Die gebrauchten festen Stoffe — NO_2-Alizarin und Ba-Alizarat — wurden vorher tüchtig gereinigt (analytisch merkbare Beimengungen enthielten sie nicht). In den folgenden Tabellen ist die Gleichgewichtskonstante nach der Gleichung

$$K = \frac{x^2}{(N - x)\, c_1}$$

berechnet.

Tabelle 1.

Reaktion: $RNO_2(OH)_2 + Ba(CH_3COO)_2$.

Anfangszustand		Endzustand		
NO_2-Alizarin in g-Äquivalent	$Ba(CH_3COO)_2$ in g-Äquivalent	$Ba(CH_3COO)_2$ geblieben	$Ba(CH_3COO)_2$ gebunden	K
0,7	0,1740	0,0580	0,1160	0,41
0,7	0,3971	0,1801	0,2170	0,54
0,7	1,5900	1,1900	0,4000	0,46
0,7	3,9750	3,4400	0,5350	0,50
				Mittel 0,48

Tabelle 2.

0,175	0,1740	0,1040	0,0700	0,45
0,350	0,1740	0,0770	0,0970	0,48
0,700	0,1740	0,0585	0,1160	0,41
1,400	0,1740	0,0340	0,1400	0,49
				Mittel 0,46

Tabelle 3.

Reaktion: $RNO_2O_2Ba + 2CH_3COOH$.

Anfangszustand		Endzustand		
Ba-Alizarat in g-Äquivalent	CH_3COOH in g-Äquivalent	CH_3COOH geblieben	CH_3COOH gebunden	K
0,119	0,0980	0,0330	0,0650	2,87
0,238	0,0980	0,0130	0,0850	3,80
0,476	0,0980	0,0065	0,0915	3,35
0,952	0,0980	0,0030	0,0950	3,51
				Mittel 3,26

Tabelle 4.

0,475	0,0980	0,0060	0,0920	3,68
0,475	0,1980	0,0275	0,1705	3,43
0,475	0,3368	0,0868	0,2500	3,19
0,475	0,4700	0,1600	0,3100	3,60
				Mittel 3,47

Aus den Tabellen ist zu ersehen, daß die erste Reaktion mit der Konstanten

$$K_{NO_2\text{-Aliz.}} = 0{,}47$$

und die zweite mit der Konstanten

$$K_{\text{Ba-Aliz.}} = 3{,}36$$

verläuft.

Da die Gleichgewichtskonstante eine Beziehung zweier entgegengesetzter Reaktionen vorstellt, d. h.

$$K = \frac{v_1}{v_2},$$

so kann man sagen, daß die studierte Reaktion reversibel ist. Wenn wir 14 m/äquiv. NO_2-Alizarin und 14 m/äquiv. $Ba(CH_3COO)_2$ nehmen, so finden wir im Gleichgewicht

gebundenes Ba 5,5,
freies Ba 8,5.

Wenn wir 14 m/äquiv. Ba-Alizarat und 14 m/äquiv. CH_3COOH nehmen, so finden wir

gebundenes CH_3COOH 8,9,
freie CH_3COOH 5,1.

Vereinigen wir diese Werte in einer Tabelle, so bekommen wir:

Tabelle 5.

Reaktion	NO_2-Alizarin	$Ba(CH_3COO)_2$	Ba-Alizarat	CH_3COOH
I	8,5	8,5	5,5	5,5
II	8,9	8,9	5,1	5,1

§ 4. Schlußfolgerung.

Auf Grund des in unseren drei Mitteilungen Gesagten muß man zwei Typen heterogener Reaktionen unterscheiden. Wenn wir in eine Lösung eines Stoffes einen festen unlöslichen Stoff bringen, welcher chemisch fähig ist, mit dem ersten zu reagieren, so kann in solch einem heterogenen System die Reaktion auf zwei Arten verlaufen, abhängig von der Natur der festen Phase:

1. Wenn der feste Stoff makrokristallinisch ist, verläuft die Reaktion hauptsächlich in der flüssigen Phase zwischen der Lösung des festen Stoffes und der anderen Lösung und wenig auf der Oberfläche des Kristalles.

Das wird deswegen der Fall sein, weil die Kristallstruktur die Möglichkeit des Eindringens des gelösten Stoffes ins Innere des Kristallgitters ausschließt. So stellt die Reaktion:

$$BaSO_4 + \underbrace{BaSO_4 + K_2CO_3}_{\text{Lösung}} \rightleftharpoons BaCO_3 + \underbrace{BaCO_3 + K_2SO_4}_{\text{Lösung}},$$

welche wir als homogen betrachten, da das Gleichgewicht in diesem heterogenen System sich zwischen flüssigen Phasen (Lösungen) einstellt, d. h. den Fall eines homogenen chemischen Gleichgewichtes dar.

2. Wenn die feste Phase amikrokristallinisch ist und eine poröse Struktur, wie alle Gele besitzt, wird die Reaktion im Inneren der festen Phase und wenig in der Lösung verlaufen.

So eine feste Phase liegt nach Tammann nahe dem Zustand einer überkühlten Flüssigkeit, und in so einem System haben wir eine molekulare Desorientation. Die Oberfläche dieser Kolloidteilchen (z. B. Primärteilchen) hat die Molekeln volumfrei, wie bei Kohle. Wenn die Bindung der Molekeln in den primären Teilchen schwach ist, so werden die molekular-kinetischen Prozesse, die auf ihrer Oberfläche vorkommen, das Kristallgitter stören und die Bindung zwischen Molekeln der festen Phase noch mehr entkräften. Außerdem werden die Molekeln von ihren Partnern noch mehr weggezogen durch Molekeln und Ionen des anderen Stoffes und werden in gegenseitige Wirkung mit ihnen treten.

So ist wahrscheinlich der beschriebene Fall, in welchem man den Verlauf der chemischen Reaktion im Innern der festen Phase und nicht nur auf ihrer Oberfläche zulassen muß. Im entgegengesetzten Fall werden nur Molekeln, die an der Oberfläche und mit den Affinitätseinheiten nach außen gewendet liegen, sich sättigen, d. h. wir werden die Adsorption haben. Der Unterschied zwischen den zwei Fällen ist ein quantitativer, und wenn wir die Menge der aktiven Molekeln der Oberfläche der festen Phase nachrechnen könnten und in unsere Berechnungen nur sie einstellen würden und nicht den ganzen Kern, welchen sie als aktive Hülle umgeben, so kämen wir in einigen Fällen zu der Möglichkeit, aus der Adsorptionsgröße das chemische Äquivalent des Geles zu berechnen.

Moskau, *Laboratorium für analytische Chemie, Technische Hochschule.*

Bei der Redaktion eingegangen am 6. August 1929.

Über die maßanalytische Bestimmung der Quecksilber-(I)- bzw. Bromid- und Chloridionen nach der Fajans'schen Methode.

Von L. v. Zombory.

R. Burstein[1]) bestimmt das Quecksilber-(I)-Ion titrimetrisch mit einer 0,1 n-KBr-Lösung bei Anwesenheit alizarinsulfosaurem Natrium als Indikator.

Auf Grund der theoretischen Überlegungen Bursteins habe ich mit neuen Indikatoren Versuche gemacht und zwar habe ich zwei Indikatoren gefunden, die zur maßanalytischen Bestimmung der Quecksilber-(I)- bzw. Bromid- und auch Chloridionen geeignet sind.

Bei meinen Versuchen habe ich folgende Lösungen verwendet:

1. 0,1 n-KBr-Lösung, hergestellt durch Lösen einer eingewogenen Menge KBr (p. a.), der Titer wurde nach Mohr kontrolliert;

2. 0,1 n-KCl-Lösung, hergestellt und kontrolliert wie oben;

3. Eine Quecksilber-(I)-nitratlösung, etwa 0,1 n., hergestellt durch Lösen von $Hg_2(NO_3)_2$ krist. Der Titer wurde nach der Burstein-schen Methode mit der obigen 0,1 n-KBr-Lösung bestimmt.

Tabelle 1.

0,1 n-KBr-Lsg. cm^3	$Hg_2(NO_3)_2$-Lsg. cm^3	Mittelwert
10,0	11,52	10 cm^3 KBr = 11,50 cm^3 $Hg_2(NO_3)_2$
10,0	11,50	
10,0	11,50	
20,0	23,03	
20,0	22,98	

4. Die Indikatoren waren von der p_H-Bestimmung bekannte Indikatoren und zwar A. Bromphenolblau, B. Bromkresolpurpur.

A. Indikator Bromphenolblau.

Zur Herstellung der Indikatorlösung habe ich 0,5 g Farbstoff abgewogen, in warmem Wasser gelöst, filtriert und auf 10 cm^3 aufgefüllt. Zu einer Bestimmung wurden 10 Tropfen genommen.

[1]) R. Burstein, Z. anorg. u. allg. Chem. **168** (1928), 325.

Mit diesem Indikator habe ich mehrere Versuchsreihen durchgeführt.

a) Maßflüssigkeit $Hg_2(NO_3)_2$-Lösung.

Eine gemessene Menge von KBr bzw. KCl-Lösung wurde in einem Titrierkolben mit 10 Tropfen Indikator versetzt und mit $Hg_2(NO_3)_2$-Lösung titriert. Der entstehende Niederschlag von Hg_2Br_2 bzw. Hg_2Cl_2 ist durch Adsorption des Indikators gelb gefärbt. Beim Erreichen des Äquivalenzpunktes schlägt die Farbe in lila um. Bei Verwendung von KBr-Lösung ist der Farbenumschlag sehr scharf, während bei der KCl-Lösung knapp vor dem Endpunkte die gelbe Farbe einen lila Ton annimmt, um beim Äquivalenzpunkt gut bemerkbar in lila überzugehen.

Tabelle 2.

0,1 n-KBr-Lsg. cm^3	$Hg_2(NO_3)_2$-Lösung cm^3 Ber.	Gef.	Mittelwert
10,0	11,50	11,48	10 cm^3 KBr = 11,50 cm^3 $Hg_2(NO_3)_2$
10,0	11,50	11,53	
15,0	17,25	17,29	
15,0	17,25	17,26	
20,0	23,00	23,00	
25,0	28,75	28,71	

0,1 n-KCl-Lsg. cm^3	$Hg_2(NO_3)_2$-Lösung cm^3 Ber.	Gef.	Mittelwert
10,0	11,50	11.54	10 cm^3 KCl = 11,51 cm^3 $Hg_2(NO_3)_2$
15,0	17,25	17,30	
20,0	23,00	22,96	
25,0	28,75	28,80	

b) Maßflüssigkeit KBr bzw. KCl-Lösung.

Die gemessene Menge $Hg_2(NO_3)_2$-Lösung wird mit 10 Tropfen Indikator versetzt und mit 0,1 n-KBr bzw. 0,1 n-KCl-Lösung titriert. Der aus der ursprünglich rötlichgelben Lösung ausfallende Niederschlag von Hg_2Br_2 bzw. Hg_2Cl_2 färbt sich infolge Adsorption der Quecksilber-(I)-Farbstoffverbindung sofort lila. Bei dem Umwandlungspunkt geht die Farbe in gelb über (vgl. Tab. 3).

B. Indikator Bromkresolpurpur.

Zur Herstellung der Indikatorlösung wurden 0,75 g Farbstoff in warmem Wasser gelöst, filtriert und auf 100 cm^3 verdünnt. Zu einer Bestimmung verwendete ich 10 Tropfen.

Tabelle 3.

$Hg_2(NO_3)_2$-Lsg. cm^3	0,1 n-KBr-Lösung cm^3 Ber.	Gef.	Mittelwert
10,0	8,70	8,65	10 cm^3 $Hg_2(NO_3)_2$ = 8,70 cm^3 KBr
10,0	8,70	8,72	
10,0	8,70	8,70	
20,0	17,40	17,36	
20,0	17,40	17,41	
20,0	17,40	17,47	
$Hg_2(NO_3)_2$-Lsg. cm^3	0,1 n-KCl-Lösung cm^3 Ber.	Gef.	Mittelwert
10,0	8,70	8,75	10 cm^3 $Hg_2(NO_3)_2$ = 8,74 cm^3 KCl
10,0	8,70	8,77	
20,0	17,40	17,43	
20,0	17,40	17,49	

Auch mit diesem Indikator habe ich die obigen Versuchsreihen durchgeführt.

a) Maßflüssigkeit $Hg_2(NO_3)_2$-Lösung.

Die Bestimmungen erfolgen in der oben beschriebenen Weise. Die Farbenumwandlung ist von gelb nach lila und auch hier ist sie bei KBr-Lösung etwas schärfer.

Tabelle 4.

0,1 n-KBr-Lsg. cm^3	$Hg_2(NO_3)_2$-Lösung cm^3 Ber.	Gef.	Mittelwert
10,0	11,50	11,47	10 cm^3 KBr = 11,49 cm^3 $Hg_2(NO_3)_2$
10,0	11,50	11,50	
15,0	17,25	17,22	
20,0	23,00	22,97	
25,0	28,75	28,76	
0,1 n-KCl-Lsg. cm^3	$Hg_2(NO_3)_2$-Lösung cm^3 Ber.	Gef.	Mittelwert
10,0	11,50	11,55	10 cm^3 KCl = 11,52 cm^3 $Hg_2(NO_3)_2$
15,0	17,25	17,29	
20,0	23,00	23,02	
25,0	28,75	28,80	

b) Maßflüssigkeit KBr-Lösung.

Die Bestimmung erfolgt auch hier laut oben beschriebener Weise. Da der Farbenumschlag unter Anwendung von KCl-Lösung unscharf ist, wurden die weiteren Versuche nur mit KBr-Lösung durchgeführt.

Tabelle 5.

$Hg_2(NO_3)_2$-Lsg. cm^3	0,1 n-KBr-Lösung cm^3 Ber.	Gef.	Mittelwert
10,0	8,70	8,68	10 cm^3 $Hg_2(NO_3)_2$ = 8,72 cm^3 KBr
10,0	8,70	8,72	
10,0	8,70	8,75	
20,0	17,40	17,40	
20,0	17,40	17,48	
20,0	17,40	17,44	

Alle Versuche wurden bei Tageslicht durchgeführt.

Die erhaltenen Ergebnisse beweisen, daß die Bestimmung von Quecksilber-(I)- bzw. Bromid- und Chloridionen unter Verwendung der angeführten Indikatoren einwandfreie Werte liefert.

Tabelle 6 zeigt den Farbenumschlag bei den verschiedenen Indikatoren und Maßflüssigkeiten.

Tabelle 6.

Gemessene Lsg.	Maßflüssigkeit	Indikator	Farbenumschlag
KBr	$Hg_2(NO_3)_2$	Bromphenolblau	gelb-lila
KCl	$Hg_2(NO_3)_2$	„	gelb-lila
$Hg_2(NO_3)_2$	KBr	„	lila-gelb
$Hg_2(NO_3)_2$	KCl	„	lila-gelb
KBr	$Hg_2(NO_3)_2$	Bromkresolpurpur	gelb-lila
KCl	$Hg_2(NO_3)_2$	„	gelb-lila
$Hg_2(NO_3)_2$	KBr	„	lila-gelb

Mit den oben angeführten Indikatoren sind weitere Versuche im Gange.

Die Ausarbeitung dieser Mitteilung wurde mir durch ein Stipendium des kgl. ung. Kultusministeriums ermöglicht, wofür ich auch hier meinen besten Dank ausspreche.

An dieser Stelle bin ich auch dem Vorstand des hiesigen Instituts, Herrn ö. o. Prof. Dr. Ing. Ludwig Moser dafür dankbar, daß er die Mittel seines Institutes zu meiner Verfügung gestellt hat.

Wien, *Institut für analytische Chemie der Technischen Hochschule, Juni 1929.*

Bei der Redaktion eingegangen am 1. Juli 1929.

Über die Adsorption von Kohlendioxyd und Ammoniak an Kohle und Graphit.

Von A. Magnus und Helmut Kratz.

Mit 8 Figuren im Text.

Magnus und Cahn[1]) haben in einer Arbeit über die Adsorption von Gasen durch Holzkohle im Gebiete niedriger Drucke starke Abweichungen vom sogenannten „Henry'schen Gesetz" — das für dieses Gebiet lineare Abhängigkeit der adsorbierten Menge vom Gasdruck fordert — gefunden, die um so größer waren, je höher die zu den Versuchen benutzte Holzkohle entgast war. Exakte calorimetrische Messungen der Wärmetönung bei der Adsorption von CO_2 an derselben Holzkohle durch Magnus und Kaelberer[2]) ergaben einen sehr starken Anstieg der Adsorptionswärme für fallende Gleichgewichtsdrucke. Der Geltungsbereich des „Henry'schen Gesetzes", für den die Adsorptionswärme konstant sein müßte, fehlte hiernach vollkommen. Diese Ergebnisse stehen im Widerspruch zu den Theorien von Eucken[3]) und Lorenz und Landé[4]) und führten Magnus[5]) zu der Annahme, daß bei hohem Entgasen im Vakuum die Oberfläche der Holzkohle durch allmähliche chemische Zersetzung noch vorhandener Verbindungen aufgerauht wird. Die so entstehenden feinen Löcher sollten ein höheres als das durchschnittliche Adsorptionspotential besitzen und da bei sehr niedrigen Gleichgewichtsdrucken praktisch nur die Stellen hohen Adsorptionspotentials besetzt werden, war ein Anstieg der molaren Adsorptionswärme zu erwarten, der um so größer sein mußte, je niedriger der Gleichgewichtsdruck sich einstellte.

Versuche mit anderen Adsorbentien, insbesondere mit einem oxydhaltigen Silberpulver, ließen es als durchaus möglich erscheinen,

---

[1]) A. Magnus u. L. Cahn, Z. anorg. u. allg. Chem. **155** (1926), 205.

[2]) A. Magnus u. W. Kaelberer, Z. anorg. u. allg. Chem. **164** (1927), 345.

[3]) A. Eucken, Ber. d. Deutsch. Phys. Ges. **16** (1914), 345; Z. Elektrochem. **28** (1922), 6.

[4]) R. Lorenz u. A. Landé, Z. anorg. u. allg. Chem. **125** (1922), 47.

[5]) A. Magnus, Z. anorg. u. allg. Chem. **155** (1926), 220.

daß mehr oder minder geringe Mengen verunreinigendes Metalloxyd die Stellen hohen Adsorptionspotentials einnehmen und so ein ganz falsches Bild der Adsorption geben. Die im folgenden beschriebenen Untersuchungen sollten darüber Klarheit schaffen, ob der von der Theorie geforderte und von anderer Seite[1]) für die Adsorption von CO_2 an Kieselsäuregel gefundene Gültigkeitsbereich des „Henry'schen Gesetzes" für Holzkohle wirklich fehlt oder sich bei sorgfältiger Reinigung finden läßt. Die Untersuchungen wurden auf Graphit ausgedehnt, besonders um einen Vergleich dieser beiden Kohlenstoffmodifikationen bezüglich ihrer Adsorptionsenergie zu ermöglichen. Im Verlaufe dieser Arbeit erwies es sich ferner als zweckmäßig, auch noch die Abhängigkeit der Adsorptionsenergie von der Entgasung bzw. Erhitzung zu untersuchen. Später wurden im gleichen Sinne auch Untersuchungen mit einem natürlichen Dipolgas — nämlich Ammoniak — durchgeführt.

I. Adsorption von Kohlendioxyd.

Apparatur.

Zu den Messungen wurden zwei Apparate benutzt, die dem von Magnus und Cahn[2]) angegebenen schematisch gleichen. Eine Pfeifferölluftpumpe, verbunden mit einer Quecksilberdiffusionsstufenpumpe diente zur Erzeugung von Hochvakuum in beiden Apparaten, die parallel angeordnet waren und aus je einem Vorratsballon, einem Mac Leodmanometer für niedrige und einem gewöhnlichen Manometer für hohe Drucke bis zu einer Atmosphäre, dem verbindenden Röhrensystem und dem Adsorptionsgefäß bestanden. Beiden Apparaten gemeinsam war das Kohlendioxydentwicklungsgefäß und ein etwa 7 Liter fassender Gasvorratsballon, aus dem je nach Bedarf Gas in den einen oder anderen Apparat eingelassen werden konnte.

Darstellung des Kohlendioxyds.

Das Kohlendioxyd wurde wie bei Magnus und Cahn durch thermische Zersetzung von Magnesit in einem Gefäß aus Jenaer Glas erhalten, das durch Glasschliff hochvakuumdicht mit der übrigen Apparatur verbunden war. Nachdem mehrere Atmosphären CO_2 entwickelt und abgepumpt waren, erhielt man es so rein, daß bei

[1]) A. Magnus u. W. Kaelberer, Z. anorg. u. allg. Chem. **164** (1927), 359; A. Magnus u. R. Kieffer, Z. anorg. u. allg. Chem. **179** (1929), 215.

[2]) A. Magnus u. L. Cahn, l. c.

langsamem Abkühlen des Magnesits wieder alles Gas gebunden wurde und schließlich nach längerem Stehen kein Druck mehr gemessen werden konnte. Zur Sicherheit war noch ein Phosphorpentoxydgefäß angeschmolzen, um das Gas von etwa noch anhaftenden Spuren Feuchtigkeit zu befreien.

Versuchsgang.

Nachdem das Adsorbens entgast und unter dauerndem Pumpen nach dem Abkühlen abgeschlossen war, wurde aus dem Magnesit eine bestimmte Menge Kohlendioxyd in den Apparat entwickelt, gegen das Entwicklungsgefäß abgesperrt und nach einigem Stehen sein Gasdruck im Apparat gemessen. Aus den geeichten Volumina und diesem Anfangsdruck erhielt man die Ausgangsmenge, die in Mikromolen berechnet wurde, nach Öffnen des Adsorptionsgefäßes aus dem Enddruck und dem Volumen — unter Beobachtung einer Volumen- und Temperaturkorrektur für den Adsorptionsraum — die Endmolzahl. Die Differenz ergab die absorbierte Gasmenge in Mikromolen.

Konstante Temperaturen.

Für die Isothermen wurden die Temperaturen —21,2, 0, 20, 40 und 60° bzw. 25, 50 und 100° gewählt. Der eutektische Punkt eines Eis-Kochsalzgemisches, das sich in einem Dewargefäß befand, diente zur Einstellung von —21,2° und blieb etwa 5 Stunden konstant. Die Fixpunkte des Wassers lieferten 0 und 100°, während für die Zwischentemperaturen ein Thermostat benutzt wurde, der die gewünschte Temperatur auf $\pm 1/100^0$ einregulierte.

A. Messungen mit Holzkohle.

Für die Kohlendioxydmessungen wurde eine Holzkohle verwandt, die aus Buchenholz durch langsames Erhitzen auf max. 540° im Vakuum (bis 0,15 mm Hg) erhalten worden war. Diese Kohle enthielt 1,69% Asche auf Trockensubstanz bezogen.

Eine qualitative Analyse ergab neben SiO_2 und Fe reichlich Ca und Mg, geringe Mengen Na und etwas K.

Mit dieser im folgenden als „H.-K. ungereinigt" bezeichneten Holzkohle wurden eine Reihe von Messungen durchgeführt, um zunächst die Ergebnisse von Magnus und Cahn zu reproduzieren. Nachdem die Kohle 5 Tage bei 320—340° entgast war, wobei der Entgasungsdruck bis auf 0,001 mm herunterging, wurde mit den

Versuchen begonnen. Mit einer Anfangsmenge wurden durch Ändern der Adsorptionstemperatur die Punkte mehrerer Isothermen bestimmt. Nach jeder solchen Punktschar wurde 2 Stunden bei genau 300° entgast und mit anderer Ausgangsmenge eine neue Punktschar aufgenommen. Die so erhaltenen Punkte sind in Tabelle 1—4 zusammengestellt. Dabei sind A und A/p, wie auch bei allen anderen Tabellen auf 1 g Adsorbens bezogen.

Tabelle 1.
Adsorptionstemperatur 0° C.

p mm Hg	A 10^{-6} Mole	A/p
0,010	5,80	580
0,040	10,51	262
0,081	14,31	177
0,240	24,73	103
0,452	35,08	77,6
0,912	54,8	60,1
308,6	2146	7,0

Tabelle 2.
Adsorptionstemperatur 25° C.

p mm Hg	A 10^{-6} Mole	A/p
0,047	5,48	117
0,175	9,35	53,5
0,311	12,38	39,8
0,768	20,20	26,2
1,320	27,68	21,0
2,380	42,1	17,7

Tabelle 3.
Adsorptionstemperatur 50° C.

p mm Hg	A 10^{-6} Mole	A/p
0,1305	4,77	36,5
0,391	7,51	19,2
1,380	14,89	10,8
2,24	19,84	8,9

Tabelle 4.
Adsorptionstemperatur 100° C.

p mm Hg	A 10^{-6} Mole	A/p
0,3413	2,99	8,8
0,382	4,21	5,4
1,148	5,25	4,6
2,31	7,13	3,1
3,58	8,60	2,4

Das „Henry'sche Gesetz“ fehlt hier, wie aus dem schnellen Wachsen der A/p-Werte mit kleiner werdenden Drucken hervorgeht. Ein gutes Kriterium bilden auch die Adsorptionswärmen, die, wie schon eingangs betont, konstant sein müßten. Man kann sie nach Clausius-Clapeyron aus je 2 Isothermen berechnen nach der Formel

$$Q = R \frac{T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{p_2}{p_1} . \qquad (1)$$

R ist die Gaskonstante = 1,985 cal, T_1 und T_2 sind zwei Adsorptionstemperaturen (absolut) und p_1 und p_2 die zu einem bestimmten A gehörenden Drucke. Aus den logarithmisch aufgetragenen Isothermen, die nur wenig gekrümmt waren, wurde $\log p_2/p_1$ entnommen und aus diesen Werten und den zugehörigen Temperaturen die Wärmetönung erhalten (Tabelle 5, Fig. 1).

Tabelle 5.

Adsorptionswärme: H.-K. ungereinigt.

A 10^{-6} Mole	Q in cal 12,5°	25°	37,5°
5	11910	11140	10220
10	10990	10110	9110
20	9800	9240	8590
30	9440	8820	8260
40	9140	—	—
50	8940	—	—

Die von MAGNUS und KAELBERER in der oben erwähnten Arbeit experimentell bestimmte Wärmetönung bei der Adsorption von Kohlendioxyd an einer ähnlichen ungereinigten Holzkohle zeigt den gleichen starken Anstieg der Adsorptionswärme für kleine adsorbierte Mengen.

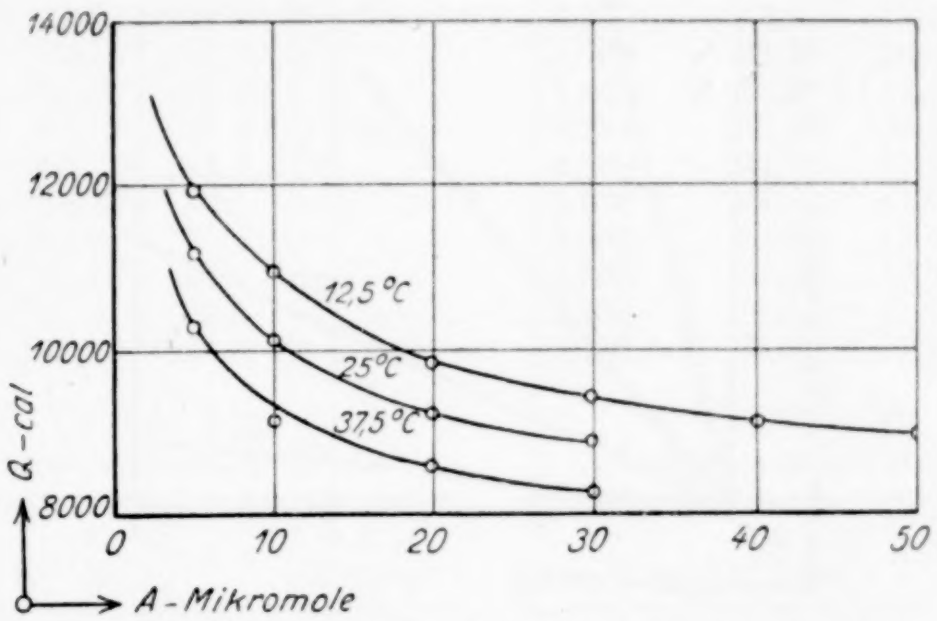


Fig. 1. Adsorptionswärme: CO_2 an H.-K. ungereinigt.

Nach diesen Messungen wurde die Kohle gründlichst mit reinster konz. Salzsäure ausgekocht, nach einiger Zeit dekantiert, mit neuer Säure gekocht usw. und dann solange mit dest. Wasser gekocht und dekantiert, bis das Waschwasser neutral blieb, was erst nach einigen Tagen erreicht wurde. Nach dem Trocknen im Vakuum wurde die Kohle 2 Tage bei 300° entgast. Schon nach wenigen Versuchen zeigte sich neben geringerer Aufnahmefähigkeit eine ausgesprochen lineare Abhängigkeit der adsorbierten Menge vom Gleichgewichtsdruck, also eine Erfüllung der Forderung des „HENRY'schen Gesetzes". Die Kurvenbilder sind mit denen der ungereinigten Kohle verglichen und als vorläufige Notiz von MAGNUS, SAUTER und H. KRATZ[1]) ver-

[1]) A. MAGNUS, E. SAUTER u. H. KRATZ, Z. anorg. u. allg. Chem. **174** (1928), 142.

öffentlicht worden. (Die adsorbierten Mengen beziehen sich dort auf 4,6 g Kohle.)

Um die Kohle völlig aschefrei zu bekommen, wurde sie wiederholt mit Flußsäure unter Zusatz von etwas Schwefelsäure abgedampft und nochmals wie oben mit Salzsäure und dest. Wasser nachbehandelt. Die so erhaltene Holzkohle war völlig aschefrei: bei einer späteren Verbrennung von 1,3520 g konnten keinerlei wäg-

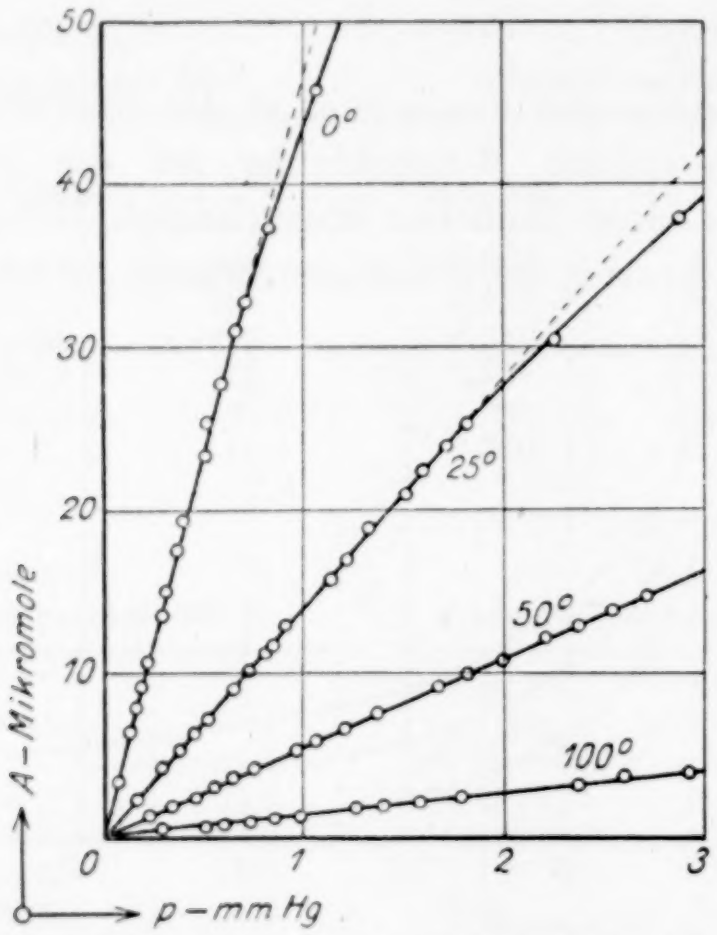


Fig. 2. CO_2-Isothermen im Gebiete kleiner Drucke.

bare Spuren Rückstand festgestellt werden, d. h. sie enthielt weniger als 0,01% Asche.

Die in den Tabellen 6—9 und Fig. 2 wiedergegebenen genauen Messungen zeigten keine Veränderung des Adsorptionsvermögens, so daß anzunehmen ist, daß durch die Säurebehandlung nur die Metalloxyde entfernt wurden, die Struktur bzw. Oberfläche der Kohle aber erhalten blieb. Der Gültigkeitsbereich des „HENRY'schen Gesetzes" reicht für alle Isothermen bis etwa $A = 25$ Mikromole/g Kohle, das entspricht bei 0° rund 0,6 mm Gleichgewichtsdruck. Bei Kieselsäuregel liegt die Grenze bei etwas höheren Drucken.

Die Konstanz der A/p-Werte ist recht zufriedenstellend. Der jeweils angegebene Mittelwert diente zur Berechnung der Adsorptionswärme Q für den Druck $p = 0$. Um auch für größere adsorbierte Mengen A die Werte von Q bestimmen zu können, wurden

Tabelle 6.
Adsorptionstemperatur 0° C.

p mm Hg	A 10^{-6} Mole	A/p	A/p Mittelwert
0,071	3,32	46,78	
0,133	6,40	48,05	
0,166	7,81	47,03	
0,1908	9,09	47,60	
0,220	10,56	48,00	
0,295	13,44	45,60	
0,318	14,96	47,05	
0,365	16,90	46,35	
0,381	17,53	46,05	
0,400	19,27	48,17	
0,510	23,28	45,70	
0,520	25,57	49,00	**47,11**
0,589	27,73	47,05	
0,668	30,92	46,28	
0,710	32,73	46,08	
0,769	35,19	45,80	
0,838	37,30	44,50	
1,056	45,70	43,3	
1,345	56,12	41,7	
1,705	68,45	40,1	
2,185	82,9	37,9	
2,657	98,1	37,0	
3,353	119,5	35,6	
4,143	142,0	34,3	

Tabelle 7.
Adsorptionstemperatur 25° C.

p mm Hg	A 10^{-6} Mole	A/p	A/p Mittelwert
0,160	2,22	13,89	
0,3026	4,30	14,20	
0,375	5,29	14,10	
0,431	6,20	14,37	
0,501	7,12	14,20	
0,648	9,14	14,10	
0,717	10,12	14,30	
0,815	11,40	13,99	
0,842	11,89	14,11	
0,908	13,08	14,40	
1,120	15,80	14,10	
1,204	17,25	14,12	**14,13**
1,321	18,81	14,21	
1,490	20,95	14,04	
1,577	22,21	14,09	
1,700	23,92	14,08	
1,822	25,28	13,89	
2,252	30,42	13,51	
2,860	37,98	13,29	
3,556	45,88	12,91	
4,506	55,95	12,40	
5,350	65,40	12,22	
6,700	78,50	11,71	
8,185	93,05	11,39	

Tabelle 8.
Adsorptionstemperatur 50° C.

p mm Hg	A 10^{-6} Mole	A/p	A/p Mittelwert
0,239	1,29	5,40	
0,342	1,88	5,50	
0,455	2,46	5,41	
0,560	3,06	5,46	
0,651	3,54	5,44	
0,742	4,20	5,65	
0,967	5,28	5,46	
1,077	5,84	5,43	
1,205	47,5	5,49	
1,363	26,6	5,53	
1,671	9,09	5,44	
1,815	9,87	5,44	**5,445**
1,997	10,74	5,39	
2,202	12,14	5,51	
2,360	12,84	5,44	
2,540	13,78	5,42	
2,706	14,60	5,40	
3,365	17,68	5,30	
4,140	22,08	5,35	
5,120	26,88	5,25	
6,480	32,75	5,05	
7,550	39,00	5,17	
9,370	45,59	4,90	
11,480	54,65	4,76	

Tabelle 9.
Adsorptionstemperatur 100° C.

p mm Hg	A 10^{-6} Mole	A/p	A/p Mittelwert
0,312	0,428	1,37	
0,451	0,620	1,37	
0,592	0,833	1,40	
0,731	1,02	1,40	
0,850	1,18	1,39	
0,978	1,38	1,41	
1,257	1,79	1,42	
1,406	1,95	1,39	
1,58	2,13	1,35	
1,782	2,50	1,40	
2,36	3,26	1,38	
2,60	3,59	1,38	**1,389**
2,91	4,00	1,37	
3,06	4,25	1,39	
3,31	4,63	1,40	
3,52	4,84	1,37	
4,36	6,05	1,39	
5,40	7,64	1,41	
8,25	11,59	1,40	
9,68	13,22	1,37	
11,80	16,32	1,39	

die Isothermen durch die in Tabelle 10—13 und Fig. 3 wiedergegebenen Messungen bei hohen Drucken bis zu einer Atmosphäre ergänzt.

Tabelle 10.
Adsorptionstemperatur 0° C.

p mm Hg	A 10^{-6} Mole	A/p
62,4	980,4	15,7
77,1	1102	14,3
104,5	1279	12,2
170,9	1621	9,5
224,0	1807	8,05
314,0	2040	6,50
406,5	2227	5,48
494,1	2379	4,81

Tabelle 11.
Adsorptionstemperatur 25° C.

p mm Hg	A 10^{-6} Mole	A/p
96,0	637,5	6,65
114,1	724	6,34
146,5	836	5,70
224,7	1062	4,73
280,0	1194	4,27
375,8	1402	3,74
468,4	1571	3,36
563,8	1691	3,00

Tabelle 12.
Adsorptionstemperatur 50° C.

p mm Hg	A 10^{-6} Mole	A/p
119,1	390	3,27
140,5	440	3,13
177,7	511,5	2,88
266,2	677	2,54
321,8	770	2,39
423,2	911	2,15
521,0	1018	1,95
614,8	1137	1,85

Tabelle 13.
Adsorptionstemperatur 100° C.

p mm Hg	A 10^{-6} Mole	A/p
143,0	145	1,01
207,8	200	0,96
306,0	273	0,89
366,4	328	0,89
473,8	399	0,84
576,0	469	0,81
677,0	516	0,76

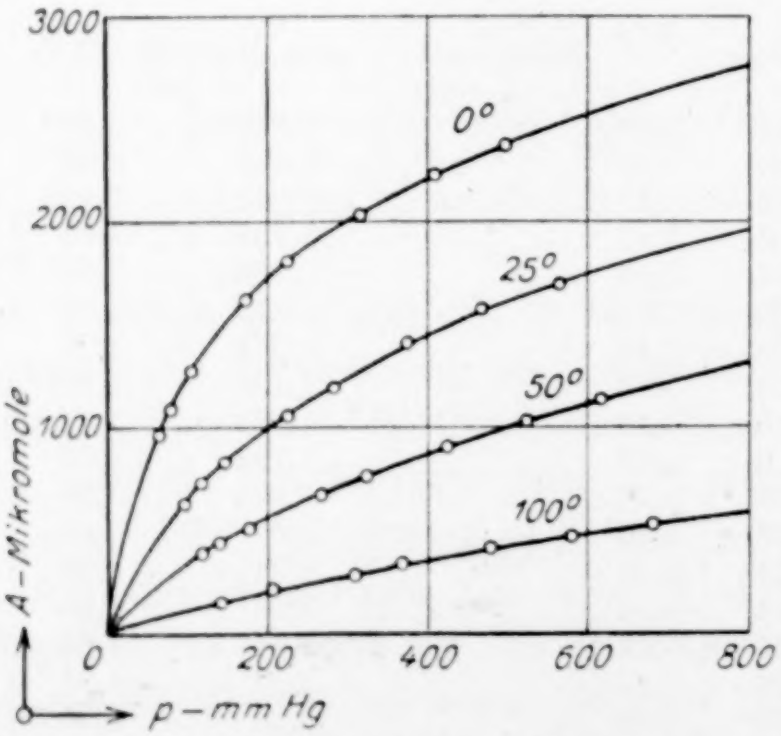


Fig. 3. CO_2-Isothermen bis 1 at.

Die nach Gl. (1) gefundenen Werte für die Adsorptionswärme Q (Tabelle 14) lassen besonders in der graphischen Darstellung (Fig. 4)

einen Verlauf von Q nach einer VAN DER WAALS'schen Gleichung erkennen. Nach kurzer Konstanz („HENRY") fällt Q mit steigendem A

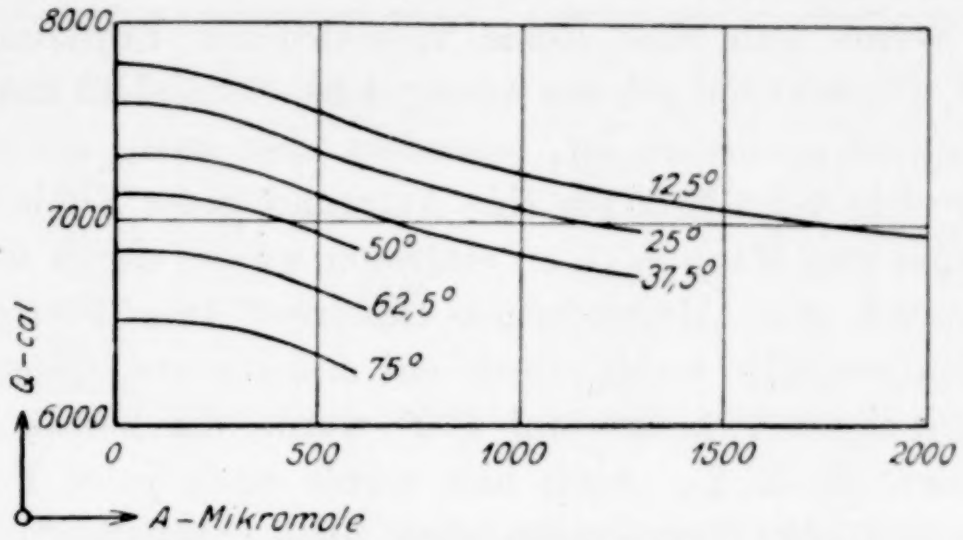


Fig. 4. Adsorptionswärme H.-K. gereinigt.

bzw. p zunächst etwa linear, um sich allmählich einem Grenzwerte zu nähern. Experimentelle Messungen von MAGNUS und GIEBENHAIN[1]) zeigen den gleichen Charakter.

Tabelle 14.

Adsorptionswärme: H.-K. 1.

A 10^{-6} Mole	Q in cal 12,5°	25°	37,5°	50°	62,5°	75°
Henry:	7790	7570	7320	7140	6850	6520
100	7770	7570	—	7140	6850	6520
200	7740	7550	7320	7130	6845	6515
300	7680	7480	7265	7070	6795	6485
400	7625	7435	7205	7025	6750	6435
500	7545	7355	7130	6940	6665	6345
600	7460	7280	7060	6865	6590	6265
700	7405	7225	7010	—	—	—
800	7345	7160	6945	—	—	—
900	7300	7110	6890	—	—	—
1000	7240	7070	6860	—	—	—
1100	7195	7015	6810	—	—	—
1200	7160	6980	6765	—	—	—
1300	7120	6940	6730	—	—	—
1400	7095	—	—	—	—	—
1500	7050	—	—	—	—	—
1600	7025	—	—	—	—	—
1700	7000	—	—	—	—	—
1800	6965	—	—	—	—	—
1900	6935	—	—	—	—	—
2000	6910	—	—	—	—	—

Bedeutend ist die angenähert lineare Abnahme von Q mit steigender Temperatur: Sie beträgt rund 450 cal auf 25° Temperaturänderung.

[1]) A. MAGNUS u. H. GIEBENHAIN, Z. phys. Chem. A. **143** (1929), 265.

Erhitzungsversuche.

Mit der bis dahin auf nur max. 540° erwärmten Holzkohle (H.-K. 1) wurde nun eine Reihe verschiedener Erhitzungen vorgenommen, um zu prüfen, ob das Adsorptionspotential als unveränderliche Konstante anzusehen ist, besonders aber auch, um zu untersuchen, ob nicht beim Erhitzen eine Aufrauhung der Kohle im Sinne der Annahme von Magnus (l. c.) eintreten würde, durch welche der Geltungsbereich des „Henry'schen Gesetzes" zum Fortfall käme. Das Adsorptionsgefäß wurde durch ein anderes aus Quarz ersetzt. Nach 50stündigem Erhitzen auf 600° wurde die zweite Meßreihe aufgenommen (H.-K. 2). Auch hier wurde nach jeder Punktschar erneut entgast, die Temperatur aber nicht über 300° gesteigert (Tabelle 15—17).

Tabelle 15.

Adsorptionstemperatur 0° C.

p mm Hg	A 10^{-6} Mole	A/p	A/p Mittelwert
0,151	5,91	39,1	
0,230	9,05	39,3	
0,324	12,67	39,0	
0,392	15,40	39,3	**39,2**
0,507	19,49	38,4	
0,650	24,06	37,0	
0,990	35,59	36,0	
1,367	47,70	35,0	

Tabelle 16.

Adsorptionstemperatur 25° C.

p mm Hg	A 10^{-6} Mole	A/p	A/p Mittelwert
0,311	3,94	12,64	
0,500	5,73	11,41	
0,660	8,57	12,97	
0,820	10,08	12,30	**12,20**
1,039	12,81	12,33	
1,322	15,81	11,95	
1,952	23,61	12,09	
2,679	31,43	11,73	

Tabelle 17.

Adsorptionstemperatur 50° C.

p mm Hg	A 10^{-6} Mole	A/p	A/p Mittelwert
0,445	2,29	5,15	
0,698	3,32	4,75	
0,960	4,92	5,11	**4,86**
1,875	9,04	4,81	
3,720	18,70	5,04	
4,790	23,40	4,88	

Bei der sich anschließenden Erhitzung auf 800° für die Dauer von 30 Stunden wurde das Quarzgefäß in einem eisernen Ofen so stark angegriffen und entgast, daß die Kohle (H.-K. 3) erst wieder nach dem angegebenen Verfahren gereinigt werden mußte, bevor die dritte Meßreihe (Tabelle 18 und 19) durchgeführt werden konnte.

Tabelle 18.

Adsorptionstemperatur 0° C.

p mm Hg	A 10^{-6} Mole	A/p	A/p Mittelwert
0,029	1,58	54,5	
0,074	3,97	53,6	
0,102	5,46	53,6	
0,191	10,30	53,9	**53,9**
0,2515	13,54	53,9	
0,407	20,95	51,4	
0,632	31,84	50,5	
1,040	50,13	48,2	

Tabelle 19.

Adsorptionstemperatur 25° C.

p mm Hg	A 10^{-6} Mole	A/p	A/p Mittelwert
0,068	1,09	16,07	
0,172	2,75	15,98	
0,237	3,77	15,90	
0,446	7,10	15,92	**15,9**
0,589	9,35	15,90	
0,922	14,41	15,61	
1,050	16,72	15,92	
2,280	34,46	15,11	

Da das Quarzgefäß für weitere Versuche unbrauchbar geworden war und die Lieferung eines neuen Gefäßes zu lange dauerte, wurde die Kohle — 4,60 g — in einen Kohletiegel von 3 cm Durchmesser und 8 cm Höhe gebracht, dieser mit einem Porzellandeckel zugedeckt und, in gewöhnliche Holzkohle eingepackt, in einem elektrischen Tonrohrofen auf 1000° erhitzt. Im Verlaufe der 10stündigen Erhitzung wurde öfters Holzkohle in dem äußeren Raume nachgefüllt, um ein starkes Abbrennen zu vermeiden. Trotzdem blieben nach erneutem Reinigen mit Flußsäure, Salzsäure und dest. Wasser nur noch 1,3520 g H.-K. 4 für die vierte Meßreihe (Tabelle 20—22).

Von weiterer Erhitzung wurde wegen der zu geringen Menge Abstand genommen und die schon erwähnte Aschebestimmung ausgeführt. Hier ist zu bemerken, daß die Kohle schon nach der ersten Flußsäurebehandlung aschefrei war, was beim Verbrennen einzelner Körner H.-K. 1 angenähert festgestellt wurde.

Tabelle 20.

Adsorptiontemperatur 0° C.

p mm Hg	A 10^{-6} Mole	A/p	A/p Mittelwert
0,0211	0,534	25,30	
0,0612	1,523	24,87	
0,134	3,428	25,59	
0,207	5,23	25,22	
0,314	7,92	25,24	**25,2**
0,390	9,84	25,25	
0,454	11,44	25,20	
0,656	16,40	24,98	
0,972	23,37	24,00	
1,593	36,86	23,18	

Tabelle 21.

Adsorptionstemperatur 25° C.

p mm Hg	A 10^{-6} Mole	A/p	A/p Mittelwert
0,0282	0,233	8,27	
0,0813	0,680	8,36	
0,180	1,483	8,22	
0,279	2,22	8,00	
0,420	3,34	8,24	**8,25**
0,520	4,30	8,26	
0,601	4,97	8,26	
0,872	7,20	8,25	
1,279	10,50	8,20	
2,066	17,19	8,30	

Tabelle 22.
Adsorptionstemperatur 50° C.

p mm Hg	A 10^{-6} Mole	A/p	A/p Mittelwert
0,0313	0,106	3,38	
0,0902	0,304	3,38	
0,199	0,702	3,53	
0,308	1,02	3,30	
0,580	1,81	3,12	3,4
0,665	2,32	3,50	
0,967	3,47	3,59	
1,423	4,87	3,40	
2,292	8,20	3,56	

Wie aus den verschiedenen Tabellen deutlich hervorgeht, ist bei allen Erhitzungen und für jede Isotherme der Geltungsbereich des „HENRY'schen Gesetzes" im Prinzip erhalten geblieben; allerdings sind geringe Verschiebungen der Grenzen eingetreten, deren Ursache wohl darin zu suchen ist, daß sich die Aufnahmefähigkeit der Kohle nach oben oder unten verändert hat. Die erste Erhitzung (600°) geht nicht viel über die Verkohlungstemperatur (540°) hinaus, sie bewirkte daher durch langsame Graphitierung der Kohle eine Verschlechterung ihres Adsorptionsvermögens um etwa 20%. Nach der nächsten Erhitzung (auf 800°) adsorbierte die Kohle besser als zuvor, und nach ihrer anschließenden Erhitzung auf 1000° zeigte die Kohle (H.-K. 4) das geringste Aufnahmevermögen. Da die letzten Kohlen jedesmal in gleicher Weise gereinigt wurden, muß man annehmen, daß die Holzkohle nach ihrer Herstellung noch nicht durchgehend verkohlt war, und die vollständige Verkohlung bei der erhöhten Temperatur eine Vergrößerung der Oberfläche — etwa durch Gaseruptionen — bewirkt hat. Diese Aktivierung übertraf die Graphitierung so bedeutend, daß ein gesteigertes Adsorptionsvermögen

Tabelle 23.
Adsorptionstemperatur 0° C.

p mm Hg	A 10^{-6} Mole	A/p
0,0353	13,13	372
0,102	26,75	262
0,212	43,1	203
1,670	141,0	83,5
13,02	489	37,5
84,3	1431	17,0
252,8	2552	10,1

Tabelle 24.
Adsorptionstemperatur 25° C.

p mm Hg	A 10^{-6} Mole	A/p
0,173	12,78	73,9
0,458	25,82	52,1
0,924	41,3	44,7
5,417	131,9	24,3
13,02	236	18,1
32,9	437	13,3
173,8	1230	7,08
444,0	2140	4,82

gefunden wurde. Nachdem die Verkohlung vollendet war, konnte sich nur noch die fortschreitende Graphitierung auswirken: Das Ergebnis ist die geringere Aufnahmefähigkeit der letzten Kohle. Die für die verschiedenen Kohlen gefundenen Adsorptionswärmen sind in Tabelle 47 zusammengestellt und werden dort besprochen.

B. Messungen mit Kokosnußkohle.

Die benutzte Kokosnußkohle war mit Wasserdampf bei 800° aktiviert und enthielt ungereinigt 2,2% Asche, zum größten Teil Alkalicarbonat. Die mit dieser ungereinigten Kohle erhaltenen Messungen (Tabelle 23 und 24) zeigen entsprechend der hohen Alkalität infolge chemischer Reaktion natürlich starke Zunahme der A/p-Werte für sinkende Drucke.

Tabelle 25.

Adsorptionstemperatur 0° C.

p mm Hg	A 10^{-6} Mole	A/p	A/p Mittelwert
0,0703	2,645	37,63	
0,119	4,38	36,80	
0,210	7,90	37,60	
0,300	11,30	37,67	
0,438	16,11	36,80	
0,623	22,95	36,82	37,12
0,792	28,48	36,00	
1,108	39,84	35,04	
1,644	55,85	34,00	
8,025	222	27,0	
104,0	1386	13,31	
268,2	2430	9,05	

Tabelle 26.

Adsorptionstemperatur 25° C.

p mm Hg	A 10^{-6} Mole	A/p	A/p Mittelwert
0,200	2,26	11,56	
0,330	3,84	11,61	
0,590	6,91	11,71	
0,845	9,90	11,71	
1,225	14,10	11,50	
1,718	19,80	11,52	11,60
2,985	34,02	11,40	
4,355	48,98	11,21	
19,7	192	9,75	
204,9	1160	5,65	
470,1	1973	4,20	

Dagegen wurde für eine erhitzte Kohle nach sorgfältigster Reinigung mit Flußsäure, Salzsäure und dest. Wasser in der schon beschriebenen Weise ein Gebiet gefunden, in dem A/p — bis zu derselben Molzahl wie bei Holzkohle — konstant ist, also das „HENRY'sche Gesetz" gilt. MAGNUS und GIEBENHAIN[1]) haben später an einer gleich hergestellten Kokoskohle von etwas höherem Aufnahmevermögen calorimetrische Messungen der Wärmetönung ausgeführt und Konstanz für niedrige Drucke gefunden.

Der Vergleich der aus den Messungen (Tabelle 23—26) berechneten Adsorptionswärmen zeigt deutlich den großen Einfluß der Verunreinigung auf den Gang von Q.

---

[1]) A. MAGNUS u. GIEBENHAIN, l. c.

Tabelle 27.

Adsorptionswärme: K.-K.

10^{-6} Mole	Q in cal (12,5°)	
	Kohle ungereinigt	Kohle gereinigt
10	11600	7525
20	10700	7525
50	9700	—
100	8950	7060
500	7370	6500
1000	6900	6300
2000	6150	6090

C. Messungen mit Ceylongraphit.

Der von Merck bezogene pulverisierte Ceylongraphit war alkoholisch gereinigt. Bei den mit ihm ausgeführten Untersuchungen wurde zunächst angenommen, daß er völlig rein sei. Um ihn gut zu entgasen, wurde für die ersten Messungen 800° als Entgasungstemperatur gewählt. Da aber an den kalten Stellen des Quarzadsorptionsgefäßes sich nach kurzer Zeit ein Beschlag absetzte, der offensichtlich aus dem Graphit stammte und nach 10 Tagen der Druck trotz dauernden Pumpens noch 0,02 mm betrug, wurde die Temperatur auf 600° gesenkt. Nach 24 Stunden betrug der Entgasungsdruck bei dieser Temperatur 0,0005 mm. Nach weiteren 24 Stunden wurde die Entgasung abgebrochen und mit den Messungen begonnen. Bei jeder neuen Punktschar wurde bei 600—650° entgast. — Der Vorratsballon war bei den Graphitmessungen abgesperrt. Das Anfangsvolumen setzte sich also nur aus Röhrensystem und Mac Leodmanometer zusammen. (Tabelle 28—31.)

Tabelle 28.

Adsorptionstemperatur — 21,2°.

p mm Hg	A 10^{-5} Mole	A/p
0,301	82	272
0,568	126	222
0,864	169	196
0,978	191	195
2,304	348	151
2,774	400	144
3,830	491	128
5,112	575	112

Tabelle 29.

Adsorptionstemperatur 0° C.

p mm Hg	A 10^{-9} Mole	A/p
0,4245	43,3	102
0,765	62,7	82
1,244	97,0	76
1,280	99,7	78
2,851	181	64
3,385	209	62
4,283	264	62
5,973	350	58

Tabelle 30.

Adsorptionstemperatur 25° C.

p mm Hg	A 10^{-9} Mole	A/p
0,510	18,2	35,7
0,908	26,2	28,8
1,329	30,1	22,6
1,452	40,8	28,0
1,482	42,2	28,4
3,238	75,1	23,2
4,824	106	24,8
6,68	136	20,4

Tabelle 31.

Adsorptionstemperatur 50° C.

p mm Hg	A 10^{-9} Mole	A/p
0,5535	7,1	12,8
1,594	15,9	10,0
3,440	32,8	9,5
5,135	42,5	8,3
7,06	61,9	8,7

Die gefundenen Punkte liegen — abgesehen von einigen Ausnahmen, für die Meßfehler in Frage kommen — alle auf denselben Isothermen, obwohl die Entgasungsdauer zwischen 2 und 200 Stunden schwankte. Die hier nicht wiedergegebenen Kurven zeigen nur geringe Krümmung. Da es sich offenbar nur um sehr geringe Mengen verunreinigendes Carbonat handelt, muß man annehmen, daß nach 2 Stunden alles zersetzliche Carbonat quantitativ zersetzt ist und durch längeres Erhitzen kein neues Oxyd mehr gebildet wird.

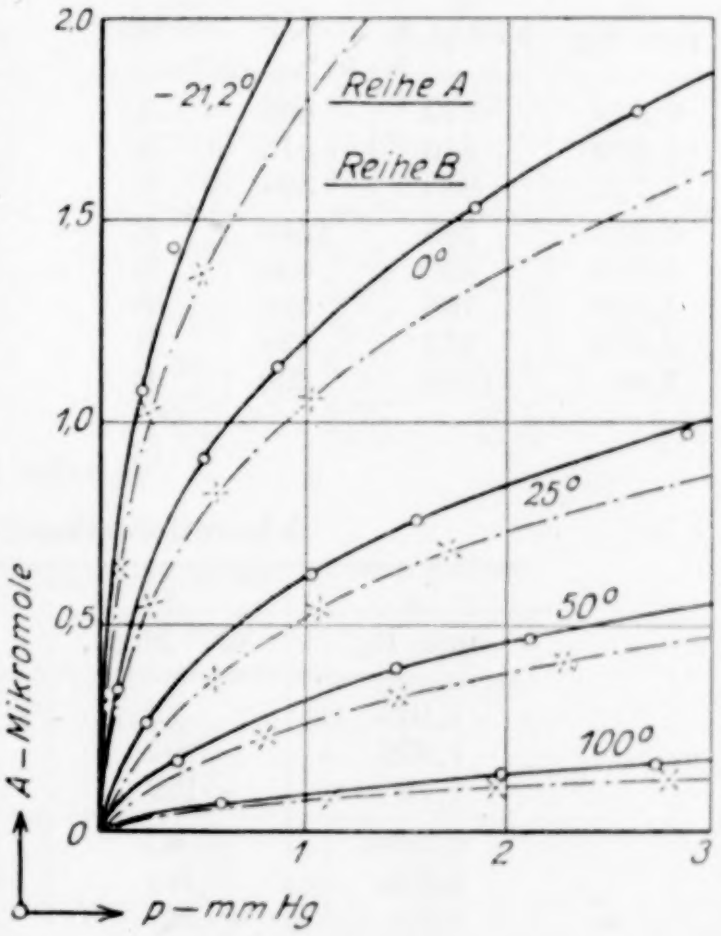


Fig. 5.
CO_2-Isothermen: Ceylongraphit ungereinigt.

Noch bevor die erste Meßreihe zum Abschluß gekommen war, wurde im anderen Apparat derselbe noch nicht besonders gereinigte Ceylongraphit bei 350° entgast, wobei nach 5 Tagen der Druck auf 0,001 mm herunterging. Die dann ausgeführten Messungen sind in den Tabellen 32—36 wiedergegeben. Nach jeder Punktschar wurde hier bei 300° entgast und zwar entweder 2—3 Stunden (Gruppe A) oder 15 Stunden und länger (Gruppe B).

Tabelle 32.

Adsorptionstemperatur — 21,2° C.

p mm Hg	A 10^{-9} Mole	A/p	Gruppe
0,080	637	7960	A
0,213	1027	4810	A
0,482	1363	2830	A
0,0186	374	20100	B
0,197	1081	5500	B
0,344	1430	4150	B
0,951	2028	2130	B
1,455	2420	1660	B

Tabelle 33.

Adsorptionstemperatur 0° C.

p mm Hg	A 10^{-9} Mole	A/p	Gruppe
0,239	546	2280	A
0,556	824	1480	A
1,022	1059	1032	A
0,0762	342	4490	B
0,495	914	1850	B
0,850	1142	1350	B
1,833	1530	830	B
2,620	1765	670	B

Tabelle 34.

Adsorptionstemperatur 25° C.

p mm Hg	A 10^{-9} Mole	A/p	Gruppe
0,559	370	665	A
1,060	546	515	A
1,722	680	394	A
0,213	265	1240	B
1,014	630	620	B
1,540	765	496	B
2,872	973	339	B
3,88	1122	290	B

Tabelle 35.

Adsorptionstemperatur 50° C.

p mm Hg	A 10^{-9} Mole	A/p	Gruppe
0,811	232	286	A
1,473	330	224	A
2,23	410	184	A
0,365	178	488	B
1,445	399	276	B
2,112	465	220	B
3,61	590	164	B
4,73	686	145	B

Tabelle 36.

Adsorptionstemperatur 100° C.

p mm Hg	A 10^{-9} Mole	A/p	Gruppe
1,105	83	75	A
1,936	107	55	A
2,78	129	46	A
0,5886	67	114	B
1,968	141	71,6	B
2,72	167	61,5	B
4,41	208	47,1	B
5,685	249	43,9	B

Die Tabellen zeigen ein sehr starkes Wachsen der A/p-Werte, wie es auch an ungereinigter Holzkohle gefunden wurde. Die Punkte liegen, wie Fig. 5 sehr schön erkennen läßt, gruppenweise auf zwei verschiedenen Isothermen, wobei die nur 2—3 Stunden entgaste Gruppe A (strichpunktiert) etwa 20% tiefer liegt als die mit längerer Entgasungsdauer. Die störenden Carbonate sind wegen der geringeren Erhitzung, vielleicht auch wegen der größeren Menge gegen-

über den oben beschriebenen Messungen, erst nach 15 Stunden praktisch vollkommen zersetzt. Man kann aber (vgl. Fig. 5) auch nach kürzerer Entgasung gut reproduzierbare Isothermen erhalten, wenn man darauf achtet, daß auch die Entgasungsdauer immer die gleiche ist. Die Gleichgewichtseinstellung während der Messung spielt dabei nur eine untergeordnete Rolle.

Tabelle 37.
Adsorptionstemperatur 0° C.

p mm Hg	A 10^{-9} Mole	A/p	A/p Mittelwert
0,1135	7,90	69,5	
0,1396	10,00	71,5	
0,229	16,0	70,0	
0,2367	16,8	71,0	
0,293	20,3	69,4	
0,3545	24,5	69,0	
0,3757	26,16	69,6	
0,458	32,2	70,3	
0,5728	39,6	69,1	**70,1**
0,623	44,6	71,6	
0,829	57,95	69,9	
0,845	57,95	68,6	
1,026	69,2	67,5	
1,168	78,4	67,0	
1,522	97,1	63,7	
2,330	139,0	59,6	
2,706	157,0	58,0	
3,840	206,2	53,7	

Tabelle 38.
Adsorptionstemperatur 25° C.

p mm Hg	A 10^{-9} Mole	A/p	A/p Mittelwert
0,1609	3,25	20,2	
0,1632	3,67	22,4	
0,261	5,82	22,3	
0,273	5,85	21,4	
0,3315	7,10	21,4	
0,399	8,45	21,22	
0,4288	9,15	21,35	
0,518	11,70	22,6	
0,657	13,60	20,7	**21,37**
0,715	15,10	21,15	
0,950	20,2	21,25	
0,971	20,2	20,85	
1,171	25,0	21,3	
1,715	36,4	21,3	
2,597	55,0	21,2	
3,020	63,5	21,0	
4,228	83,0	19,6	

Tabelle 39.
Adsorptionstemperatur 50° C.

p mm Hg	A 10^{-9} Mole	A/p	A/p Mittelwert
0,1364	1,13	8,29	
0,1686	1,37	8,13	
0,1719	1,41	8,18	
0,286	2,37	8,30	
0,4194	3,54	8,45	
0,449	3,98	8,86	
0,550	4,55	8,27	
0,6894	5,90	8,56	**8,30**
0,751	6,05	8,06	
1,018	8,34	8,19	
1,226	9,90	8,07	
1,800	15,03	8,35	
2,740	22,75	8,30	
3,170	25,80	8,14	
4,444	37,05	8,35	

Eine Reinigung des Graphits war nicht mehr zu umgehen. Er wurde deshalb zweimal mit Flußsäure abgedampft und dann mit

Salzsäure ausgekocht, bis der Salzsäureauszug beim Eindampfen keinen Rückstand mehr hinterließ, was erst nach mehreren Tagen eintrat. Nachdem mit dest. Wasser bis zu neutraler Reaktion ausgekocht war, wurde der Graphit bei max. 350° entgast und dann nochmals wie vorher gereinigt. Erst dann wurden die Messungen, die in den Tabellen 37—39 zusammengestellt sind, durchgeführt. Die Zwischenentgasungen wurden auch hier bei 300° vorgenommen.

Wie aus den Tabellen hervorgeht, erhält man auch für den Ceylongraphit einen Geltungsbereich für das „HENRY'sche Gesetz" bis zu ungefähr denselben Drucken wie bei der Kohle.

Infolge seiner geringen adsorbierenden Oberfläche gegenüber der der aktiven Kohle erreicht der Ceylongraphit aber nur $^1/_{700}$ der Aufnahmefähigkeit der Holzkohle.

Tabelle 40.

Adsorptionstemperatur 0° C.

p mm Hg	A 10^{-9} Mole	A/p	A/p Mittelwert
0,1377	7,95	57,7	
0,423	24,4	57,8	
0,717	41,3	57,5	57,7
1,194	66,0	55,1	
2,294	122,1	53,4	
4,876	230,0	47,2	

Tabelle 41.

Adsorptionstemperatur 25° C.

p mm Hg	A 10^{-9} Mole	A/p	A/p Mittelwert
0,1467	2,65	18,1	
0,766	14,0	18,2	
1,275	23,4	18,3	18,2
2,453	45,0	18,4	
5,133	92,0	17,9	

Tabelle 42.

Adsorptionstemperatur 50° C.

p mm Hg	A 10^{-9} Mole	A/p	A/p Mittelwert
0,466	3,43	7,4	
0,786	5,8	7,4	
1,308	9,45	7,2	7,3
2,514	18,1	7,2	
5,291	38,6	7,3	
12,322	88,0	7,2	

Die Messungen mit ungereinigtem Ceylongraphit zeigten schon, daß die Aufnahmefähigkeit durch Erhitzen sehr stark verringert wird; der bei nur 350° entgaste Graphit adsorbiert 15 mal soviel wie der 10 Tage auf 800° erhitzte Graphit. Zur Prüfung wurde später der gereinigte Ceylongraphit (C.-G. 1) im Quarzgefäß 10 Stunden bei 600° entgast. Die Tabellen 40—42 enthalten die Messungen, die aber infolge des geringen Volumens des Quarzadsorptionsgefäßes — es konnten nur 22,0 g Graphit eingesetzt werden — nur orien-

tierenden Charakter haben. Das Aufnahmevermögen des C.-G. 2 ist um etwa 15% gegen das des C.-G. 1 gesunken. Die für das Gebiet des „HENRY'schen Gesetzes", das erhalten geblieben ist, berechneten Werte für die Adsorptionswärme Q sind mit denen für C.-G. 1 in Tabelle 47 zusammengestellt.

Von weiterer Erhitzung wurde wegen der immer größer werdenden Ungenauigkeit Abstand genommen.

D. Messungen mit Achesongraphit.

Der zur Verfügung stehende Achesongraphit enthielt sehr viel Eisen und wurde daher wie die Holzkohle gereinigt. Messungen an ungereinigtem Achesongraphit zeigten das gleiche Verhalten wie ungereinigte Kohle und sind daher hier weggelassen. Da das Adsorptionsvermögen des gereinigten Achesongraphits rund 3mal so groß ist wie das des Ceylongraphits, wurden die Messungen (Tabelle 43 bis 45) auch auf höhere Drucke bis zu einer Atmosphäre ausgedehnt.

Tabelle 43.

Adsorptionstemperatur 0° C.

p mm Hg	A 10^{-9} Mole	A/p	A/p Mittelwert
0,100	20,0	200	
0,115	21,8	189,5	
0,2084	40,9	196	
0,364	72,1	198	
0,489	98,3	201	
0,549	111,0	202	
0,690	141,0	204	
0,800	158,3	196	
0,879	170,1	194	
1,035	200	193	199
1,174	215	183	
1,388	253	182	
1,540	275	178	
1,770	309	175	
2,195	364	166	
2,688	431	160	
3,662	549	150	
4,476	639	143	
6,135	815	133	
7,764	947	122	
82,4	4490	54,0	
124,9	5640	45,1	
171,6	6630	38,6	
253,4	8200	32,4	
139,3	9710	28,6	
480,2	11900	24,8	

Tabelle 44.

Adsorptionstemperatur 25° C.

p mm Hg	A 10^{-9} Mole	A/p	A/p Mittelwert
0,146	9,12	62,4	
0,269	15,9	59,1	
0,472	29,1	61,6	
0,637	38,8	60,9	
0,724	42,7	59,0	
0,900	56,1	62,4	
1,035	62,6	60,5	
1,136	67,6	59,6	
1,332	80,9	60,6	
1,496	87,0	58,2	60,3
1,755	105,2	59,9	
1,946	114,8	59,0	
2,228	134,3	60,3	
2,72	158,0	58,1	
3,327	186	55,9	
3,90	219	56,1	
4,42	248	56,1	
5,43	294	54,2	
7,27	369	50,8	
9,168	444	48,4	
92,1	2400	26,1	
138,5	3190	23,0	
186,5	3800	20,4	
273,8	4750	17,4	
362,9	5630	15,5	
508,6	6900	13,6	

Tabelle 45.

Adsorptionstemperatur 50° C.

p mm Hg	A 10^{-9} Mole	A/p	A/p Mittelwerte
0,142	3,3	23,2	
0,295	6,5	22,0	
0,520	12,1	23,3	
0,701	16,2	23,1	
1,000	23,8	23,8	
1,235	29,1	23,6	
1,635	39,4	24,0	
1,925	44,7	23,2	
2,127	50,4	23,7	**23,2**
2,433	56,5	23,2	
2,97	70,6	23,8	
3,62	84,5	23,4	
4,62	98,0	23,0	
4,818	112	23,3	
5,86	134	22,8	
7,84	176,5	22,5	
9,84	212	21,6	
98,3	1372	14,0	
147,1	1800	12,2	
197,0	2180	11,0	
285,4	2780	9,8	
377,9	3340	8,8	
528,9	4170	7,9	

Die Abhängigkeit der adsorbierten Menge A vom Gasdruck p ist analog der Holzkohle bei kleinen Drucken linear, wie es das „Henry'sche Gesetz" fordert. Die Grenzen liegen auch hier bei ungefähr den gleichen Drucken wie bei Kohle.

Tabelle 46.

Adsorptionswärme: Acheson-Gr.

A 10^{-9} Mole	Q in cal 12,5°	25,0°	37,5°
Henry	7730	7540	7320
200	7720	7530	7320
300	7710	7520	7310
500	7700	7510	7300
1000	7670	7500	7290
2000	7500	7335	7140
3000	7320	7155	6955
4000	7150	6980	6790
5000	6980	6800	6620
6000	6830	—	—
7000	6650	—	—
8000	6550	—	—
9000	6480	—	—

Die Werte für die Adsorptionswärme (Tabelle 46) sind nach CLAUSIUS-CLAPEYRON auch bis zu den hohen Drucken berechnet. Der Gang der Abnahme mit steigendem Druck läßt erkennen, daß auch hier für die Adsorption eine VAN DER WAALS'sche Zustandsgleichung im Sinne der theoretischen Betrachtungen von MAGNUS[1]) gilt.

Tabelle 47.

Adsorptionswärmen im „HENRY'schen Gebiet".

Adsorbens	A/p 25,0°	Q in cal 12,5°	25,0°	37,5°
H.-K. 3	15,9	7900	etwa 7700	—
K.-K.[2])	15,43	—	7720	—
H.-K. 1	14,13	7790	7570	7320
H.-K. 2	12,20	7550	7320	7040
K.-K.	11,60	7520	etwa 7300	—
H.-K. 4	8,25	7250	7030	6800
Kieselgel[2])	2,37	—	6958	—
Kieselgel[3])	2,44	7065	6830	6600
A.-Gr.	0,0603	7730	7540	7320
C.-Gr. 1	0,0214	7700	7460	7230
C.-Gr. 2	0,0182	7490	7250	7020

Adsorptionswärmen im „HENRY'schen Gebiet".

In Tabelle 47 sind die im Geltungsbereich des „HENRY'schen Gesetzes" für die verschiedenen Kohlen und ergänzend auch die für die Graphite gefundenen Adsorptionswärmen mit den jeweiligen A/p-Werten für die 25°-Isothermen zusammengestellt. Wie man sieht, ist die Abhängigkeit der Adsorptionsenergie vom Grade der Aktivität der Holzkohle unverkennbar: In dem Sinne nämlich, daß Vergrößerung der Aufnahmefähigkeit ein erhöhtes Potential und Verminderung auch ein vermindertes Adsorptionspotential zur Folge hat. In der Tabelle sind zwei verschieden aktive Kokosnußkohlen gleicher Herstellung und Reinigung angeführt, die den gleichen Gang zeigen und durchschnittlich um 1% (= Fehlergrenze!) höher liegen. Holzkohle und Kokosnußkohle sind demnach als miteinander identische Adsorbentien anzusehen. Sie sollten beide 100%iger Kohlenstoff sein.

Als Erklärung für die Veränderlichkeit von Q bei der Adsorption an Kohle kann man annehmen, daß in der aktiven Oberfläche noch

---

[1]) A. MAGNUS, Z. anorg. u. allg. Chem. **158** (1926), 67.

[2]) Diese Werte sind von MAGNUS u. GIEBENHAIN experimentell ermittelt, l. c.

[3]) MAGNUS u. KIEFFER, l. c.

Stellen mit höherem als dem durchschnittlichen Potential vorhanden sind. Auf Grund ihrer Herstellung wird die Kohle zunächst keine völlig spiegelglatte Oberfläche besitzen, sondern eine solche Oberflächenstruktur aufweisen, wie sie beispielsweise eine glattgestrichene Schicht von Sandkörnern zeigt. Diesen Unebenheiten kommt sicher ein erhöhtes Potential zu. Mit fortschreitender Kristallisation, also Graphitierung, verschwinden diese Unebenheiten mehr und mehr. Die Folge ist natürlich, daß sich das mittlere — aus den Messungen zugängliche — Adsorptionspotential zuungunsten der Stellen mit erhöhtem Potential nach dem der spiegelglatten Fläche zukommenden kleineren Werte von Q hin verschiebt. Da mit der Kristallisation gleichzeitig ein Verkleinern der gesamten aktiven Oberfläche verbunden ist, erhält man also beim Erhitzen der Kohle außer einem Abfall der Aufnahmefähigkeit auch einen Abfall der Adsorptionsenergie.

Zeichnet man in ein Netz mit A/p und Q als Koordinaten die gefundenen Werte ein, so findet man durch Extrapolation für $A/p = 0$ den Grenzwert von Q zu 6800—6600 cal. Da für Kieselsäuregel die Adsorptionswärme bei 25° C zu etwa 6800 cal gefunden wurde, ist man berechtigt, anzunehmen, daß bei Kieselsäuregel keine Stellen hohen Potentials vorhanden sind und daß die Adsorption daher nur an der spiegelglatten Oberfläche — im Sinne der Dipoltheorie — stattfindet.

Bei den bei höchstens 350° entgasten Graphiten wurde die gleiche Adsorptionswärme gefunden wie bei der auf nur 350° erhitzten Holzkohle, obwohl der A/p-Wert für Graphit so niedrig ist, daß er gegenüber der Kohle als 0 anzusehen ist. Man kann daraus schließen, daß das Verhältnis der Stellen hohen Potentials zu der adsorbierenden glatten Oberfläche bei Graphit und aktiver Kohle dasselbe ist. Man kann daraus ferner als wahrscheinlich annehmen, daß die „amorphe Kohle" zumindestens an der zugänglichen Oberfläche wie der Graphit kristallisiert ist. Durch Erhitzen sinkt auch bei Graphit unter dem Einfluß der Rekristallisation das Adsorptionspotential und die Aufnahmefähigkeit.

II. Adsorption von Ammoniak.

Darstellung des Ammoniaks.

Das Ammoniakgas wurde, um es frei von organischen Verunreinigungen — z. P. Pyridin — zu erhalten, aus reinstem Ammonchlorid von Merck und konz. Kalilauge (pro analysi) in einer zuvor

ausgepumpten, vakuumdichten Apparatur entwickelt. Nach sorgfältigster Trocknung in einer Reihe von Türmen bzw. U-Röhren mit festem Kaliumhydroxyd und entgastem Bariumoxyd wurde das Gas in einem Destilliergefäß verflüssigt und nach der Füllung dieses Gefäßes die Trockenröhren durch einen angeschmolzenen Glashahn abgesperrt. Von diesem verflüssigten Ammoniak wurde etwa ein Drittel abgepumpt, wobei noch vorhandene geringe Mengen Luft mit weggingen. Dann wurde durch wiederholtes Hinundherdestillieren in ein zweites und drittes Verflüssigungsgefäß und jedesmaliges Abpumpen der ersten und letzten Anteile die Reinigung vervollständigt. Der Dampfdruck des flüssigen Ammoniaks betrug beim Schmelzpunkt 44—45 mm und der des festen Ammoniaks bei -180^0 (flüssige Luft) weniger als 0,005 mm.

In den zuvor 6 Tage lang auf Hochvakuum gepumpten Vorratsballon von rund 7 Liter Inhalt wurde wiederholt Ammoniak eingelassen und wieder abgepumpt und schließlich der ganze Ballon mit einer Atmosphäre Ammoniakgas gefüllt. Nachdem auch beide Apparate gespült und gefüllt waren, blieb noch ein Rest von etwa 2 g Ammoniak übrig, der durch ein Sicherheitsmanometer in ein Gefäß mit Aktivkohle entweichen konnte und dort adsorbiert wurde.

Versuchsgang.

Wenn das Adsorbens entgast und abgesperrt war, wurde auch das Verbindungsrohr zum Gasvorratsballon leergepumpt und dann die gewünschte Menge Gas in den Apparat eingelassen. Dabei wurde öfters geprüft, ob das Ammoniakgas noch luftfrei war. Dies war während der ganzen Dauer der Messungen der Fall, denn beim Ausfrieren mit flüssiger Luft sank immer der Druck nach wenigen Minuten unter 0,005 mm. Bei den niedrigen Drucken wurde meist nach jeder Punktschar entgast, bei hohen Drucken bis zu einer Atmosphäre wurden neue Anfangsmengen durch Abpumpen oder Zulassen von Ammoniak erhalten. Das Gas wurde zu diesem Zwecke durch Kühlen mit flüssiger Luft entweder aus dem Apparat oder dem Ballon in ein Kühlgefäß gepumpt und dann bis zum gewünschten Drucke Ammoniak in den Apparat verdampfen lassen. Der Überschuß ging wieder in den Ballon zurück.

A. Messungen mit Holzkohle.

Ammoniak wird sehr viel stärker adsorbiert als Kohlendioxyd. Um nicht allzu große Druckdifferenzen bei der Adsorption zu er-

halten, wurde daher nur eine ganz gewöhnliche Holzkohle benutzt. Sie wurde ebenfalls mit Flußsäure und Salzsäure gereinigt, nachdem dann das Waschwasser neutral war, aber noch vielmals mit Ammoniak ausgekocht und dann wieder mit dest. Wasser behandelt, bis das Wasser nicht mehr alkalisch war. Um das Adsorptionsvermögen weitgehendst herabzusetzen, wurde die Kohle 5 Stunden im Quarzgefäß auf 1050—1100° erhitzt. Bei den ersten Messungen mit 7,7 g Kohle dauerten die Gleichgewichtseinstellungen sehr lange, nämlich etwa 24 Stunden.

Tabelle 48.

Adsorptionstemperatur 0° C.

p mm Hg	A 10^{-6} Mole	A/p
0,005	58,63	11700
0,0135	80,39	5950
0,036	109,38	3040
0,089	146,27	1650
0,183	190,82	1040
0,275	221,58	805
0,466	268,03	575
0,820	338,05	412
1,482	443,96	299

Tabelle 49.

Adsorptionstemperatur 20° C.

p mm Hg	A 10^{-6} Mole	A/p
0,020	58,05	2900
0,053	78,87	1490
0,129	105,80	820
0,291	138,57	476
0,562	176,36	314
0,802	202,07	252
1,220	239,27	196
1,978	293,57	148
3,330	373,26	112

Tabelle 50.

Adsorptionstemperatur 40° C.

p mm Hg	A 10^{-6} Mole	A/p
0,051	56,87	1110
0,142	75,48	530
0,328	98,15	300
0,698	123,07	176
1,193	152,32	128
1,590	171,23	108
2,322	197,40	85
3,550	233,6	66
5,542	289,0	52

Tabelle 51.

Adsorptionstemperatur 60° C.

p mm Hg	A 10^{-6} Mole	A/p
0,109	54,67	500
0,282	70,17	250
0,599	87,83	147
1,137	106,43	94
1,888	126,05	67
2,460	138,01	56
2,392	156,9	46,3
4,899	181,7	37,1
7,416	217,5	29,3

Bei Verwendung von nur 1,50 g Kohle konnte nach 2—3 Stunden der Enddruck abgelesen werden. Anfangs wurde nach jeder Punktschar bei 800—600° entgast. Da sich das Adsorptionsvermögen aber durch längeres Entgasen bei 600° schon dauernd änderte, konnten zunächst keine reproduzierbaren Kurven erhalten werden. Wurde dagegen nur bei 300° entgast, so lagen die gemessenen Punkte sehr gut auf den betreffenden Isothermen.

Fig. 6 zeigt die starke Krümmung der Isothermen, die MAGNUS und KIEFFER[1]) auch für eine praktisch wasserfreie Kieselsäure gefunden haben. Die große Zunahme der A/p-Werte läßt darauf

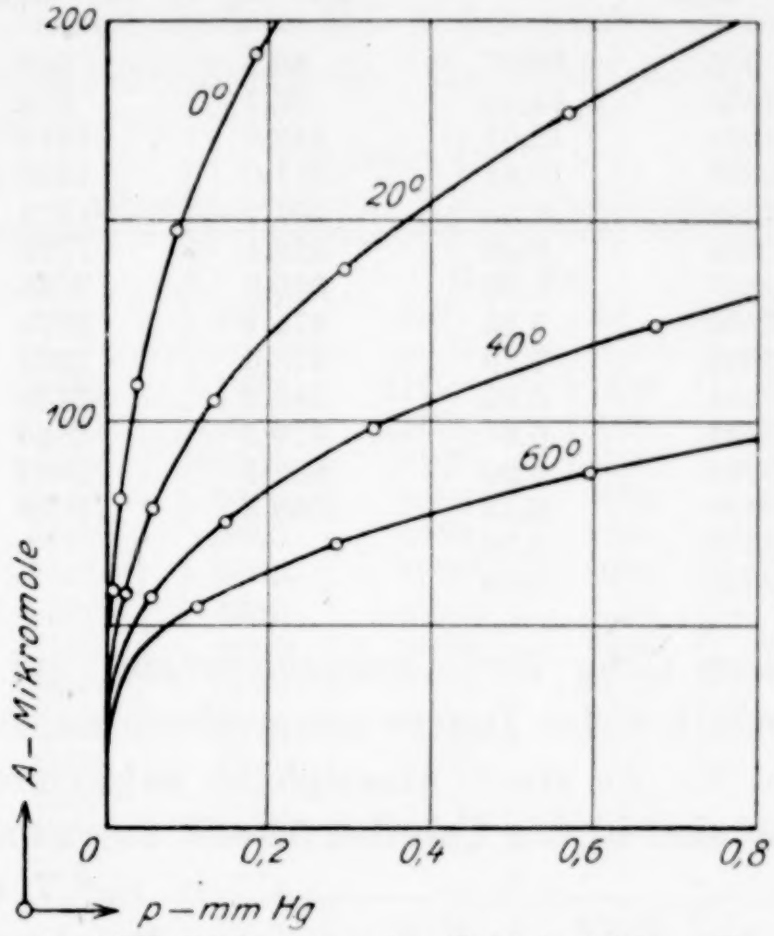


Fig. 6. NH_3-Isothermen im Gebiete kleiner Drucke.

schließen, daß das „HENRY'sche Gesetz", wenn es überhaupt zu erwarten ist, bei sehr viel kleineren als den gemessenen Drucken (Tausendstel mm) zu suchen ist.

Tabelle 52.
Adsorptionstemperatur 0° C.

p mm Hg	A 10^{-6} Mole	A/p
22,7	1759	77,5
44,7	2544	57,0
76,65	3338	43,5
125,5	4249	33,8
160,2	4646	28,9
221,1	5194	23,4
279,3	5549	19,9
361,4	4915	16,4
364,0	5950	16,3
429,0	6157	14,4
466,5	6223	13,3
547,0	6389	11,7
577,5	6407	11,1
663,9	6461	10,1
696,0	6504	9,3

Tabelle 53.
Adsorptionstemperatur 20° C.

p mm Hg	A 10^{-6} Mole	A/p
36,5	1299	35,6
66,1	1816	27,45
107,0	2347	21,96
164,2	2959	17,98
199,5	3279	16,42
260,3	3799	14,58
321,5	4178	13,00
404,2	4567	12,64
406,2	4592	12,60
472,0	4846	10,24
508,7	4971	9,79
605,5	5237	8,64
689,7	5426	7,87
716,4	5498	7,66

[1]) A. MAGNUS u. R. KIEFFER, Z. anorg. u. allg. Chem. **179** (1929), 226.

Tabelle 54.
Adsorptionstemperatur 40° C.

p mm Hg	A 10^{-6} Mole	A/p
48,0	915	19,07
82,6	1255	15,19
128,9	1624	12,61
191,1	2036	10,61
230,3	2268	9,85
295,2	2620	8,89
359,9	2887	8,03
445,7	3240	7,26
452,2	3258	7,20
516,2	3514	6,80
548,0	3622	6,61
627,6	3894	6,20
648,2	3970	6,13
733,2	4222	5,76
766,0	4323	5,65

Tabelle 55.
Adsorptionstemperatur 60° C.

p mm Hg	A 10^{-6} Mole	A/p
56,1	644	11,44
93,7	879	9,36
142,8	1114	7,81
211,0	1402	6,65
251,7	1573	6,26
322,1	1797	5,57
385,9	2035	5,27
474,1	2271	4,80
478,6	2262	4,75
548,2	2465	4,50
579,2	2545	4,40
682,4	2803	4,11
768,3	2999	3,90

Um aus dem Gang der Adsorptionswärme auf die Wärmetönung für unendlich kleine Drucke extrapolieren zu können, wurden die Isothermen bis zu einer Atmosphäre aufgenommen (Fig. 7). Diese Messungen sind in den Tabellen 52—59 zusammengestellt und in Fig. 7 aufgezeichnet.

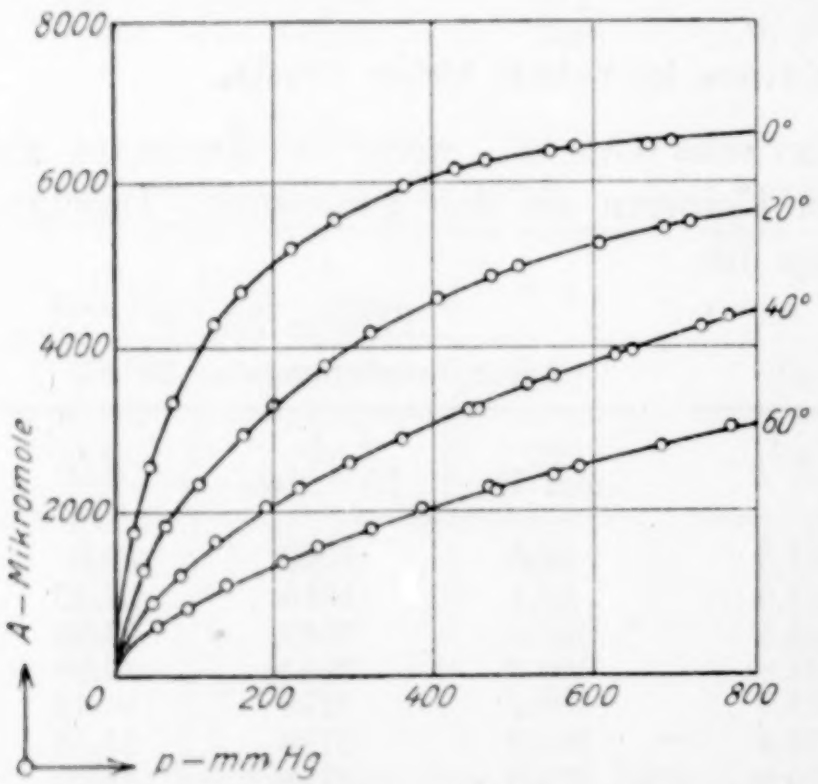


Fig. 7. NH_3-Isothermen bis 1 at Druck.

Bei der 0°-Kurve ändert sich von 600 mm an die aufgenommene Menge A mit steigendem Drucke p nur noch sehr wenig, was wahrscheinlich auf einer adsorptiven Sättigung beruht. Aus den logarithmischen Isothermen kann man entnehmen, daß diese Sättigung bei etwa 10 Atmosphären auch für die anderen Temperaturen eingetreten ist.

Die Tabelle 56 bringt die nach Clausius-Clapayron berechneten Adsorptionswärmen bei der Adsorption von Ammoniak an der hocherhitzten Holzkohle. Die zu den Drucken bis etwa 30 mm gehörenden Isothermenpunkte wurden aus den logarithmischen Kurven entnommen, während die Punkte höheren Druckes aus den in metri-

schem Maßstab gezeichneten Kurven abgelesen wurden. Durch die günstige Wahl der Adsorptionstemperatur konnte Q für 30° doppelt berechnet werden, nämlich aus den 60°- und 0°-Isothermen (erste 30°-Kolumne in der Tabelle 56) und zweitens aus den 40°- und 20°-Kurven (zweite 30°-Kolumne). Die Übereinstimmung ist als sehr gut zu bezeichnen.

Tabelle 56.

Adsorptionswärme: NH_3 + Holzkohle.

A	Q in cal					
10^{-6} Mole	10°	20°	30°	30°	40°	50°
0	11680	11490	11280	11280	11050	10800
100	11090	10900	10680	10640	10410	10180
200	10500	10300	10100	10110	9870	9610
300	10040	9860	9680	9670	9460	9220
400	9650	9450	9240	9220	8990	8750
500	9360	9160	8990	8990	8760	8500
600	9130	8950	8780	8790	8550	8290
800	8890	8690	8500	8460	8250	8020
1000	8660	8490	8290	8230	8030	7780
1500	8360	8180	8000	7960	7780	7550
2000	8100	7940	7760	7760	7570	7350
3000	7950	7780	7600	7590	7400	7190
4000	7800	7610	—	7410	—	—
5000	7740	—	—	—	—	—
			60/0	40/20		

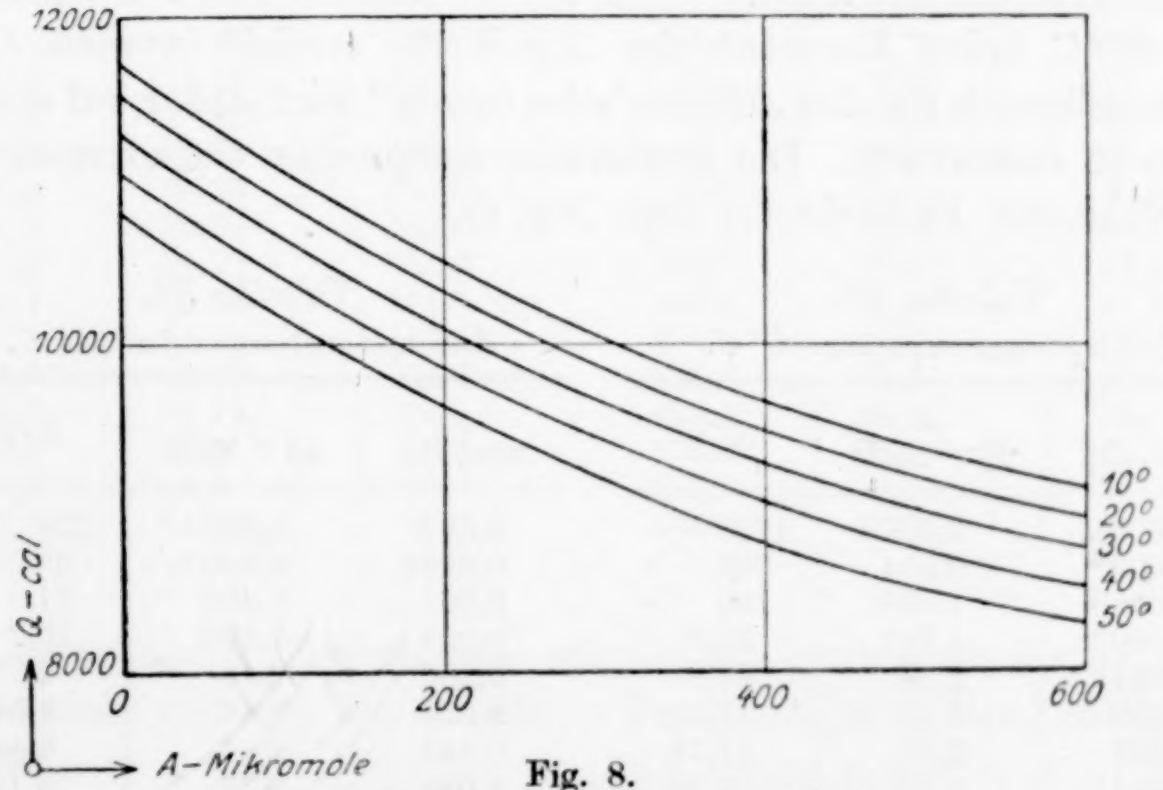


Fig. 8.
Adsorptionswärme: NH_3 an Holzkohle.

Durch geradlinige Extrapolation der in Fig. 8 eingezeichneten Adsorptionswärmen erhält man für Q bei unendlich kleinen Drucken die in der Tabelle in der ersten Reihe angeführten Werte — 11680 bis 10800 cal für 10—50°.

Nach der ersten Meßreihe wurde die Kohle etwa 10 Stunden bei 650° entgast. Das Adsorptionsvermögen sank noch ganz erheblich, so daß diese Reihe mit der vorher erhaltenen nicht mehr zusammenfällt. Die Isothermen zeigen den gleichen Charakter wie die der früheren Messungen. Durch geeignete Parallelverschiebung lassen sich die logarithmischen Kurven ungefähr zur Deckung bringen. Bei der Adsorptionswärme findet man ebenfalls einen starken, fast linearen Anstieg, sie ist aber für alle Temperaturen etwas niedriger, wie dies bei der Adsorption von Kohlendioxyd nach der Erhitzung der Kohle schon gefunden wurde.

B. Messungen mit Achesongraphit.

Als Adsorbens wurde der zu den Kohlensäureversuchen benutzte Achesongraphit verwandt. Er wurde entgast, dann mit Ammoniak vielmals ausgekocht und dekantiert und schließlich solange mit dest. Wasser nachbehandelt, bis das Wasser neutral blieb. Bei der ersten — wie auch bei den Zwischenentgasungen — wurde peinlichst darauf geachtet, daß die Temperatur nicht über 300° stieg.

Die Messungen sind in den Tabellen 57—60 wiedergegeben. Obwohl sie bis zu den kleinsten, gerade noch meßbaren Drucken ausgedehnt wurden, konnte selbst bei der relativ hohen Temperatur von 60° C keine Konstanz der A/p-Werte erreicht werden. Der Geltungsbereich für das „Henry'sche Gesetz" wird daher auf andere Weise zu suchen sein. Die Isothermen entsprechen vollkommen den bei Holzkohle beobachteten (vgl. Fig. 6).

Tabelle 57.
Adsorptionstemperatur 0° C.

p mm Hg	A 10^{-6} Mole	A/p
0,0004	0,518	1290
0,0030	0,914	305
0,0150	1,500	100
0,0302	1,742	57,8
0,0915	2,54	27,8
0,299	3,50	11,70
0,301	3,54	11,74
0,601	4,32	7,19
1,325	5,50	4,15
3,920	7,68	1,960
5,002	8,33	1,662
6,205	8,95	1,441
8,85	9,91	1,120
10,50	10,48	0,998
12,90	11,12	0,864

Tabelle 58.
Adsorptionstemperatur 20° C.

p mm Hg	A 10^{-6} Mole	A/p
0,002	0,515	258
0,0137	0,890	65,0
0,064	1,402	21,9
0,099	1,606	16,2
0,280	2,18	7,79
0,629	2,86	4,54
0,645	2,86	4,44
1,086	3,38	3,11
2,028	4,13	2,04
5,058	5,52	1,090
6,325	5,92	0,936
7,57	6,35	0,839
10,22	7,05	0,689
12,22	7,45	0,608
14,84	7,99	0,539

Tabelle 59.
Adsorptionstemperatur 40° C.

p mm Hg	A 10^{-6} Mole	A/p
0,0080	0,504	63
0,0404	0,840	20,8
0,1450	1,202	8,30
0,154	1,230	7,99
0,227	1,352	5,96
0,494	1,75	3,54
0,961	2,20	2,29
0,981	2,20	2,245
1,538	2,52	1,642
2,570	3,02	1,175
5,90	3,91	0,664
7,193	4,25	0,591
8,583	4,55	0,530
11,405	5,01	0,440
13,33	5,33	0,399
16,10	5,55	0,345
21,15	6,30	0,298

Tabelle 60.
Adsorptionstemperatur 60° C.

p mm Hg	A 10^{-6} Mole	A/p
0,009	0,390	43,3
0,095	0,754	7,86
0,102	0,800	7,84
0,218	0,967	4,44
0,263	1,013	3,86
0,625	1,306	2,09
1,260	1,628	1,290
3,012	2,24	0,743
3,130	2,21	0,706
6,440	2,89	0,449
7,808	3,11	0,398
9,29	3,28	0,353
12,17	3,56	0,293
14,27	3,74	0,263
16,92	4,10	0,242
22,20	4,44	0,200

Tabelle 61.
Adsorptionstemperatur 0° C.

p mm Hg	A 10^{-6} Mole	$\frac{A}{p}$ $\frac{10^{-9}\text{ Mole}}{\text{mm Hg}}$
16,7	12,15	728
27,8	14,23	513
48,6	17,42	358
99,1	22,72	229
144,3	26,63	184,8
181,1	29,60	163,0
261,2	35,20	135,0
354,7	40,50	114,0
376,7	41,95	111,1
388,5	42,50	109,5
456,7	45,7	100,0
492,2	47,0	95,5
524,8	48,6	92,9
607,2	52,3	86,0
620,0	52,7	85,0

Tabelle 62.
Adsorptionstemperatur 20° C.

p mm Hg	A 10^{-6} Mole	$\frac{A}{p}$ $\frac{10^{-9}\text{ Mole}}{\text{mm Hg}}$
19,73	8,72	442
25,1	9,72	387
38,5	11,07	288
63,1	13,10	207,5
119,9	16,68	139,0
170,8	17,98	105,1
210,7	20,9	99,1
298,4	24,22	81,2
396,8	27,8	70,0
425,6	28,57	67,0
439,0	29,0	66,0
577,2	33,4	57,9
665,9	35,9	54,0
684,8	36,0	52,5

Auch beim Achesongraphit wurden die Isothermen bis zu einer Atmosphäre verfolgt. Die erhaltenen Punkte stehen in den Tabellen 61 bis 64.

Zur Berechnung der Adsorptionswärme wurden die für 31,6 g gezeichneten Kurven benutzt. Für geringe adsorbierte Mengen mußten auch hier die logarithmisch aufgetragenen Isothermen zu Hilfe genommen werden, die durch ihren stark gestreckten Verlauf ein genaueres Ablesen der Punkte gestatten. Die erhaltenen Werte

von Q sind in der folgenden Tabelle 65 eingetragen. Dabei bedeutet $A \cdot m$ die von 31,6 g und A die von 1 g Graphit aufgenommenen Mengen Ammoniak.

Tabelle 63.
Adsorptionstemperatur 40° C.

p mm Hg	A 10^{-6} Mole	$\frac{A}{p}$ 10^{-9} Mole mm Hg
33,2	7,41	223
48,0	8,40	175
75,0	9,96	133
136,2	12,50	91,6
191,0	14,33	75,1
235,1	15,41	60,6
326,2	17,70	54,2
430,3	20,15	46,8
458,9	20,08	44,3
471,2	21,0	44,5
548,5	22,4	40,9
619,2	23,8	38,5
708,4	25,2	35,6
727,3	25,4	34,9

Tabelle 64.
Adsorptionstemperatur 60° C.

p mm Hg	A 10^{-6} Mole	$\frac{A}{p}$ 10^{-9} Mole mm Hg
39,5	5,65	143,0
55,5	6,38	115,0
84,0	7,59	90,4
148,0	9,46	64,0
205,2	10,92	53,4
226,4	11,30	49,9
249,2	11,80	47,4
346,1	13,44	38,9
454,7	14,91	32,9
480,0	15,00	31,2
495,0	15,60	31,5
575,3	16,45	28,6
647,2	17,78	27,45
739,2	18,83	25,5
756,5	18,90	25,0

Tabelle 65.
Adsorptionswärme: NH_3 + Achesongraphit.

A 10^{-6} Mole	$A \cdot m$	Q in cal					
		10°	20°	30°	30°	40°	50°
$A = 0$		13340	13160	12960	12960	12740	12490
0,791	25	12900	12700	12500	12510	12250	12010
1,581	50	12440	12280	12070	12060	11830	11590
2,372	75	12000	11820	11620	11600	11420	11190
3,162	100	11510	11360	11130	11130	10920	10690
4,742	150	10720	10540	10350	10320	10120	9880
6,324	200	10120	9950	9750	9700	9510	9260
9,486	300	9320	9160	8960	8960	8750	8500
12,65	400	8690	8540	8360	8350	8150	7900
15,81	500	8310	8140	7950	7930	7760	7550
18,97	600	7890	7750	7580	7560	7390	7160
22,13	700	7620	7440	—	7220	—	—
25,30	800	7450	7280	—	7080	—	—
28,46	900	7310	—	—	—	—	—
31,62	1000	7250	—	—	—	—	—
37,94	1200	7200	—	—	—	—	—

Die erste 30°-Kolumne ist auch hier aus den 60°- und 0°-, die zweite aus den 40°- und 20°-Isothermen berechnet. Die Übereinstimmung ist sehr gut, die vereinzelten geringen Abweichungen liegen wie bei Tabelle 56 innerhalb der Berechnungsfehler. Wertet man die Adsorptionswärmekurven graphisch aus, so erhält man die unter

$A = 0$ stehenden Werte von Q für unendlich kleines p. Die Kurven selbst haben den gleichen Charakter wie die für Holzkohle gefundenen. Sie entsprechen auch den für Kohlendioxyd experimentell ermittelten, doch ist die Steigung des als linear anzusehenden Anfangsstückes viel stärker und demgemäß auch der Abfall über den ganzen Druckbereich bis zu einer Atmosphäre etwas größer.

Zusammenfassung.

1. Es wurde die Adsorption von Kohlendioxyd an Holzkohle, Kokosnußkohle, Ceylongraphit und Achesongraphit untersucht und für verschiedene Temperaturen in einem Druckbereich von 0,01 bis 700 mm Hg Adsorptionsisothermen aufgenommen.

2. Es wurde für gereinigte Kohlen und gereinigten Graphit ein Gebiet gefunden, in dem Proportionalität zwischen adsorbierter Menge und dem Gleichgewichtsdruck herrscht.

3. Die Gründe für das Fehlen dieses Gebietes bei aschehaltigen Kohlen und Graphiten sind in den oxydischen Verunreinigungen zu suchen, die mit der Kohlensäure chemisch reagieren.

4. Es wurde gefunden, daß die aus den Isothermen berechnete Adsorptionswärme für gleichartig behandelte Kohle und Graphit dieselbe Größe besitzt und eine angenähert lineare Temperaturabhängigkeit aufweist.

5. Es wurde eine Abhängigkeit der Adsorptionswärme von der Erhitzung bzw. von der Aufnahmefähigkeit des Adsorbens festgestellt und erklärt.

6. Es wurden Isothermen für die Adsorption von Ammoniak an gereinigter Holzkohle und Graphit für Drucke von unter 0,001 bis 770 mm Hg aufgenommen und keine Konstanz der A/p-Werte gefunden.

7. Die aus den Isothermen berechnete Adsorptionswärme zeigt ebenfalls angenähert lineare Temperaturabhängigkeit und wurde auf den Druck $p = 0$ extrapoliert.

Die zu den Untersuchungen benötigte Hochvakuumapparatur wurde uns in freundlicher Weise von der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft überlassen, wir sind ihr daher zu größtem Danke verpflichtet.

Frankfurt a. M., *Institut für physikalische Chemie der Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 4. September 1929.

Über das Chlorhexoxyd.

Von Hans Joachim Schumacher und Gerhard Stieger.

Mit 2 Figuren im Text.

Einleitung.

Für das Chlorhexoxyd kannte man bisher zwei Bildungsmöglichkeiten. Nach Bodenstein, Harteck und Padelt[1]) bildet es sich beim Belichten von Chlordioxyd und ebenfalls beim Belichten eines Gemisches von Chlor und Ozon mit weißem Licht. Der Mechanismus dieser Reaktionen konnte kürzlich auf Grund von Untersuchungen über den Zerfall der Chloroxyde und den durch Chlor katalysierten Ozonzerfall angegeben werden.[2, 3, 4]) Beide Verfahren liefern jedoch keine bequeme Methode zur Darstellung des Hexoxyds, da die Ausbeuten nur klein sind (vgl. 1). Wir wollen im folgenden eine neue Methode zur Darstellung des Hexoxyds beschreiben, die es gestattet, leicht größere Mengen davon herzustellen.

Die Darstellung des Hexoxyds.

Es waren die kinetischen Ergebnisse der Reaktion zwischen Chlor und Ozon (3.), die uns zu dieser Darstellungsmethode führten. Zur Erklärung des durch Chlor sensibilisierten Ozonzerfalles wurde nämlich das folgende Schema aufgestellt:

$$\begin{aligned}
&1.\ Cl_2 + O_3 = ClO + ClO_2 \quad (k_1)\\
&2.\ ClO_2 + O_3 = ClO_3 + O_2 \quad (k_2)\\
&3.\ ClO_3 + O_3 = ClO_2 + 2O_2 \quad (k_3)\\
&4.\ ClO_3 + ClO_3 = Cl_2 + 3O_2 \quad (k_4).
\end{aligned}$$

Für den quasistationären Zustand erhält man hieraus die folgende Gleichung:

$$-\frac{d[O_3]}{dt} = k \cdot [Cl_2]^{1/2} \cdot [O_3]^{3/2};$$

---

[1]) M. Bodenstein, Harteck u. E. Padelt, Z. anorg. u. allg. Chem. 47 (1925), 223.

[2]) H. I. Schumacher u. C. Wagner, Z. phys. Chem. B. 5 (1929), 199.

[3]) M. Bodenstein, E. Padelt u. H. I. Schumacher, Z. phys. Chem. B. 5 (1929), 209.

[4]) M. Bodenstein u. H. J. Schumacher, Z. phys. Chem. B. 5 (1929), 233.

wobei

$$k = k_3 \sqrt{\frac{k_1}{k_4}}$$

ist.

Diese Gleichung stellt den Reaktionsverlauf nach einem bestimmten Zeitpunkt dar, nachdem nämlich eine sogenannte Induktionsperiode durchlaufen ist. Der Verlauf dieser Induktionsperiode läßt sich ebenfalls aus dem angegebenen Reaktionsschema angeben.[1])

Es ist nun gelungen, die Konstanten der einzelnen Teilreaktionen zu berechnen. Hierbei ergab sich, daß die Reaktion 2, $ClO_2 + O_3 = ClO_3 + O_2$ mit einer im Vergleich zu den übrigen Reaktionen geringen Aktivierungsenergie verlaufen müßte. Diese Aktivierungswärme sollte nur einige Calorien betragen, d. h. diese Reaktion müßte, wenn die Deutung der Versuchsergebnisse richtig war, bereits bei Zimmertemperatur mit großer Geschwindigkeit verlaufen.

Die Versuche haben die Richtigkeit der Rechnung ergeben.

Wir wollen nun die Methode kurz beschreiben:

Die verwendeten Gase.

Wir haben, um Explosionen zu vermeiden, verdünnte Gase miteinander reagieren lassen. Zu dem Zwecke wurde das Chlordioxyd durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf ein Gemisch von Kaliumchlorat und Oxalsäure dargestellt.[2]) Man erhält bei diesem Verfahren einen leicht regulierbaren Strom von mit Kohlensäure verdünntem Chlordioxyd.

Das Ozon wurde durch Ozonisieren von elektrolytisch hergestelltem Sauerstoff gewonnen. Der Sauerstoff wurde, um ihn von mitgerissenem Wasserstoff zu befreien, durch erhitzten Palladiumasbest geleitet, dann über konz. Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd getrocknet und schließlich durch einen Siemensozonisator strömen gelassen. Der Ozongehalt betrug etwa 8%.

Die Apparatur.

Da sowohl das Chlordioxyd wie auch das Ozon mit organischen Substanzen unter Bildung von Produkten reagieren, die Anlaß zu Explosionen geben[3, 4]), haben wir keine gefetteten Hähne benutzt, sondern an ihrer Stelle Metallventile verwendet. Diese haben sich,

[1]) Vgl. Anm. 3, S. 272.

[2]) Schmidt, Geisler, Arndt u. Ihlow, Ber. **56** (1923), 25.

[3]) H. J. Schumacher u. G. Sprenger, Z. phys. Chem. **136** (1928), 77.

[4]) H. J. Schumacher u. G. Stieger, Z. phys. Chem. erscheint demnächst.

wie auch bei früheren Arbeiten mit aggressiven Gasen (Halogene, Stickoxyde usw.) während der Versuche durchaus bewährt.

Die Gase wurden in der aus der Fig. 1 ersichtlichen Weise zusammengebracht und durch das mit Eis gekühlte Ausfriergefäß *A* geleitet. Vor Beginn war die ganze Apparatur zwecks Trocknung längere Zeit auf Hochvakuum gepumpt worden. Bereits wenige Minuten nach Beginn der Reaktion konnte man an den Wänden von *A* braune, ölige Tropfen bemerken, die eine Lösung von ClO_2 in Chlorhexoxyd darstellen. Die Strömungsgeschwindigkeit des Chlordioxyd–Kohlensäuregemisches betrug etwa 1—2 Liter/Stunde, die des Ozonsauerstoffgemisches war vielleicht doppelt so groß.

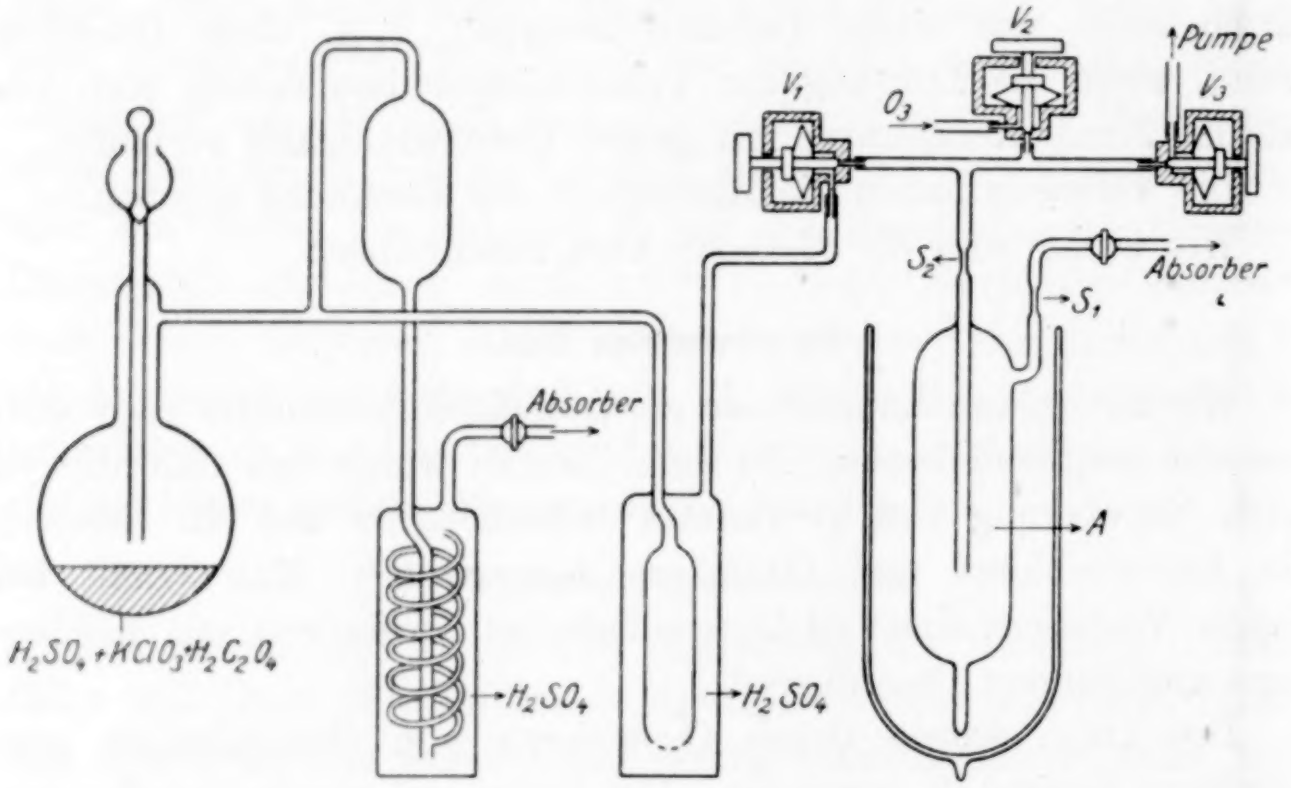


Fig. 1.

Als sich genügend Cl_2O_6 gebildet hatte, wurden die Ventile V_1 und V_2 geschlossen und das Gefäß *A* an der Abschmelzstelle S_1 abgeschmolzen. Darauf wurde durch das Ventil V_3 gepumpt, wobei *A* zunächst mit Kohlensäure, dann mit Eis gekühlt war. Um sicher zu sein, auch ein ganz reines Produkt erhalten zu haben, wurden $^2/_3$ vom Cl_2O_6 weggepumpt. Sodann wurde mit flüssiger Luft gekühlt und gegen die Pumpe an der Abschmelzstelle S_2 abgeschmolzen.

Der Gefäßinhalt wurde analysiert. Zu dem Zwecke wurde das Gefäß *A* längere Zeit durch Eintauchen in siedendes Wasser erhitzt, bis alles Chloroxyd zerfallen war. Darauf wurde die sich am unteren Ende des Gefäßes *A* befindende Capillare unter Jodkaliumlösung geöffnet. Da Unterdruck herrschte, stieg die Lösung im Gefäß hoch.

Es wurde einige Zeit in Jodkaliumlösung stehengelassen, bis man annehmen konnte, daß sich alles Chlor umgesetzt hatte, dann wurde das Gefäß mit der Jodkaliumlösung, deren spezifisches Gewicht bekannt war, gewogen. Das ausgeschiedene Jod wurde durch Titrieren mit Thiosulfat bestimmt, das Volumen des Gefäßes durch Auswiegen mit Wasser. Der Sauerstoffdruck im Gefäß *A* ließ sich nun leicht unter Berücksichtigung des herrschenden Luftdruckes, der Höhe der in das Gefäß eingedrungenen Jodkaliumsäule und der Temperatur berechnen. Im folgenden sind die Resultate zweier Analysen angegeben.

I.

Gefäß + KJ-Lösung = 100,079 g
„ leer = 83,226 g

KJ-Lösung = 16,854 g ~ 16,53 cm³
Gefäßvolum = 53,047 cm³
Sauerstoff 0°, 760 mm Hg { 34,30 cm³ / 1,53 · 10⁻³ Mol
n/10-$Na_2S_2O_3$: { 10,20 cm³ / 5,1 · 10⁻⁴ Mol Cl_2
$O_2 : Cl_2$: 3,0 : 1
theor.: 3 : 1

II.

Gefäß + KJ-Lösung = 108,898 g
„ leer = 87,107 g

KJ-Lösung = 21,791 g ~ 21,37 cm³
Gefäßvolum = 47,351 cm³
Sauerstoff 0°, 760 mm Hg { 25,82 cm³ / 1,146 · 10⁻³ Mol
n/10-$Na_2S_2O_3$: { 7,74 cm³ / 3,87 · 10⁻⁴ Mol Cl_2
$O_2 : Cl_2$: 2,96 : 1
theor.: 3 : 1

Die Analyse ergibt also einwandfrei die dem Cl_2O_6 zukommende Zusammensetzung an Chlor und Sauerstoff.

Die Bildungsgeschwindigkeit des Cl_2O_6 läßt sich aus der Strömungsgeschwindigkeit und der Zeit nach der das im Unterschuß vorhandene Gas verbraucht ist, berechnen. Beide Daten wurden nicht genauer bestimmt, doch läßt sich abschätzen, daß sicher jeder 1000. Stoß zwischen einer Ozon- und Chlordioxydmolekel zur ClO_3-Bildung führt. Das entspricht einer Aktivierungswärme von einigen Calorien, wie ja auch vorausberechnet war.[1])

Versuche mit konzentrierten Gasen.

Wir haben auch Versuche mit reinem Ozon und reinem Chlordioxyd angestellt. Das Ozon wurde nach der Methode von Riesen-

[1]) Vgl. Anm. 3, S. 272.

FELD und SCHWAB konzentriert und war etwa 95% O_3; das ClO_2 wurde in der Weise erhalten, daß zunächst ein Gemisch von ClO_2 und CO_2 durch ein mit Alkohol–Kohlensäure gekühltes Gefäß geleitet wurde. Hierbei kondensiert sich das ClO_2, während die meiste Kohlensäure entweicht. Dann wurde auf -110^0 abgekühlt und mit der Diffusionspumpe gepumpt. Schließlich wurde das ClO_2 noch fraktioniert destilliert.

Das Ozon und das Chlordioxyd wurden in mit flüssiger Luft gekühlten Gefäßen, die durch Metallventile verschlossen waren, aufbewahrt. Als Reaktionsgefäß diente eine Glaskugel mit capillarem Ansatz, der zu einem BODENSTEIN'schen Quarzmanometer führte und durch ein T-Stück mit einem Platinventil verbunden war. Dies führte zu den übrigen Leitungen. Es zeigte sich, daß, sobald man eines der Gase zu schnell zu dem anderen gab, heftige Explosionen auftraten. Dies beruht vielleicht auf dem allzu häufigen Zustandekommen der Reaktion $ClO_3 + O_3 = ClO_2 + 2\,O_2$ [1]), die sicher eine starke positive Wärmetönung hat. Dies tritt immer ein, wenn sich im Gasraum bei Gegenwart von überschüssigem Ozon so schnell ClO_3 bildet, daß es sich nicht kondensieren kann. Zur Darstellung von Chlorhexoxyd bedient man sich also besser der verdünnten Gase.

Dampfdruckmessungen.

BODENSTEIN [2]) hat angegeben, daß der Dampfdruck des Hexoxyds bei 20^0 C ungefähr 1 mm Hg betragen soll. Wir haben nun versucht, diese Dampfdrucke genauer zu bestimmen. Die verwendete Apparatur zeigt Fig. 2 [3]). Im Gefäß R befand sich eine kleine Menge, etwa $^1/_4$ cm³ Hexoxyd, R stand mit einem Quarzmanometer, das als Nullinstrument diente, und einem Ventil in Verbindung. Der Druck wurde an einem Bromnaphthalinmanometer abgelesen. Es wurde bei Kühlung mit der Diffusionspumpe evakuiert und dann bei S_1 und S_2 abgeschmolzen. Es zeigte sich, daß der Druck unterhalb von 0^0 zu klein war, um mit dieser Anordnung mit genügender Genauigkeit gemessen werden zu können. Bei höheren Temperaturen stellte sich dagegen kein bestimmter Enddruck ein. Der Druck nahm ständig zu, und zwar oberhalb 40^0 ziemlich rasch. Es rührt dies daher, daß gasförmiges Cl_2O_6 bzw. ClO_3 unter Zerfall in Chlor und Sauerstoff reagiert. Tat-

[1]) Vgl. Anm. 3, S. 272.
[2]) Vgl. Anm. 1, S. 272.
[3]) H. J. SCHUMACHER u. SAM. LENHER, Ber. **61** (1928), 1671.

sächlich erhält man beim Ausfrieren auch nicht mehr den alten Nullpunkt des Manometers, sondern es bleibt ein Druck, der je nach Zeit und Temperatur bei der R vorher gehalten wurde, kleiner oder größer ist, zurück. In der als [3]) angegebenen Arbeit war die folgende Reaktion angegeben:

$$\dot{ClO}_3 + ClO_3 = Cl_2 + 3\,O_2.$$

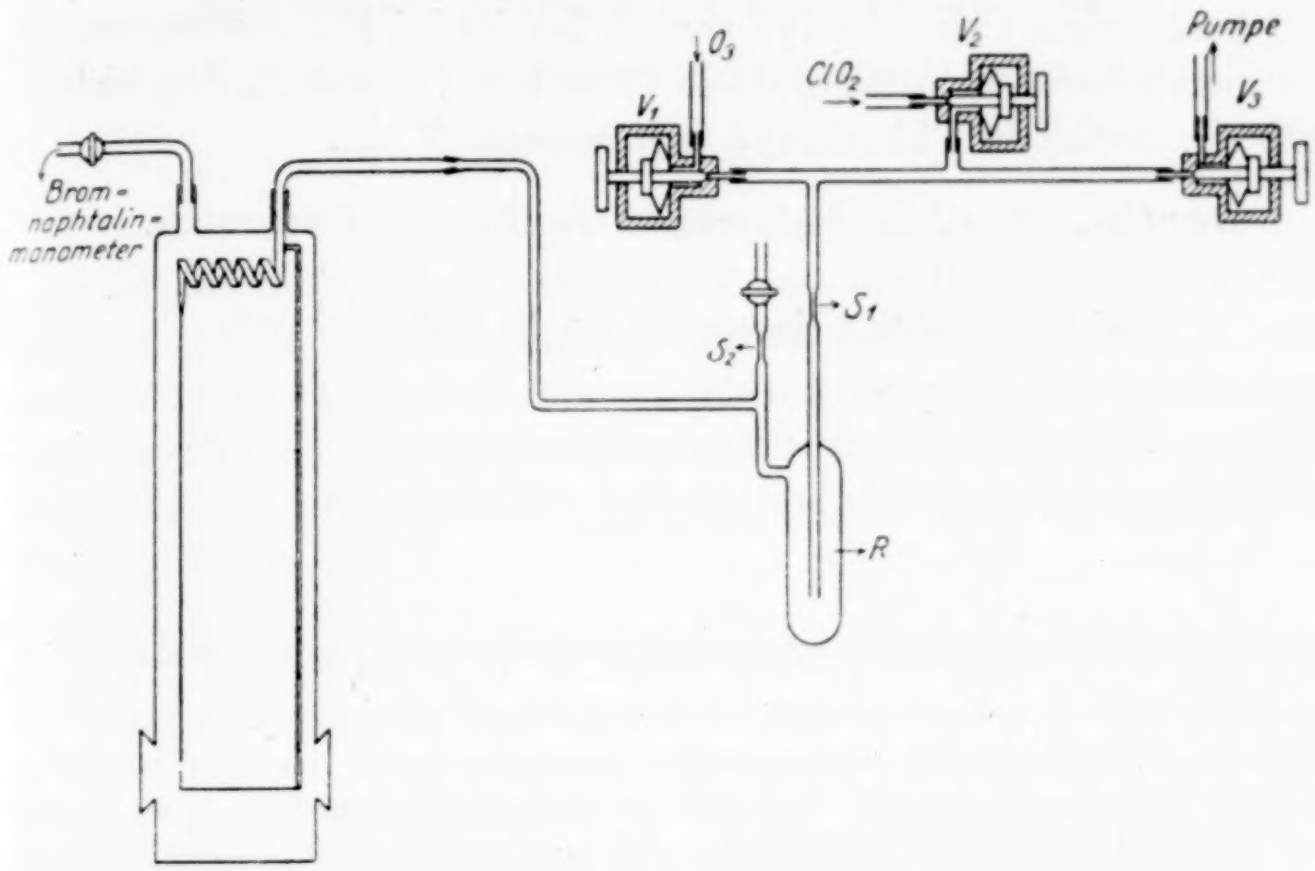


Fig. 2.

Diese Reaktion soll mit einer Aktivierungswärme von 11500 Cal. ablaufen. Die Aktivierungswärme ist gering genug, um bereits bei ClO_3-Drucken von der Größenordnung eines Millimeters, einen merklichen Zerfall bei Zimmertemperatur herbeizuführen. Die Schwierigkeiten bei der Dampfdruckmessung lassen sich hierdurch zwanglos erklären. Umgekehrt liefern sie eine Bestätigung für die früheren Rechnungen.[1]) Es scheint allerdings, als ob neben der angegebenen Zerfallsreaktion noch die folgende auftritt, nämlich:

$$2\,ClO_3 \longrightarrow 2\,ClO_2 + O_2.$$

Im Spektrum der Zerfallsgase ließen sich nämlich die charakteristischen Banden des ClO_2 feststellen.

Der Größenordnung nach beträgt der Dampfdruck bei 20° C etwa 1 mm, bei 40° etwa 5—10 mm Hg.

[1]) Vgl. Anm. 3, S. 272.

Zusammenfassung.

Auf Grund von kinetischen Betrachtungen beim durch Chlor katalysierten Ozonzerfall konnte eine Reaktion vorausgesagt werden, die zur Bildung von Chlorhexoxyd führen sollte.

Es wird ein Verfahren zur Darstellung von Chlorhexoxyd, das auf der Reaktion zwischen Ozon und Chlordioxyd beruht, eingehend beschrieben.

Gasförmiges Chlorhexoxyd zerfällt bereits bei Zimmertemperatur mit merklicher Geschwindigkeit in Chlor und Sauerstoff, desgleichen tritt ein Zerfall in Chlordioxyd und Sauerstoff ein.

Berlin, *Physikalisch-chemisches Institut der Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 10. September 1929.

Zur Kenntnis des Systems Kobalt(3)oxyd-Wasser.

Beiträge zur Kenntnis der Oxydhydrate. XVII.[1])

Von Gustav F. Hüttig und Robert Kassler.

Mit 2 Figuren im Text.

1. Problemstellung.

Die Literatur befaßt sich vielfach mit der Herstellung von Präparaten, deren Analyse einer Zusammensetzung $Co_2O_3 \cdot x\,H_2O$ entspricht.[2]) Die vorliegende Arbeit berichtet über die Art der Wasserbindung und der Röntgeninterferenzen in der Abhängigkeit von den Herstellungsbedingungen, des Alterns und des Entwässerungsgrades dieser Systeme.

2. Darstellung und analytisch-chemische Zusammensetzung der untersuchten Präparate.

Präparat A_1: 90 g $Co(NO_3)_2 \cdot 6\,H_2O$ (Merck) wurden in 1300 g Wasser gelöst und 12 cm^3 Brom zugesetzt. Eine andere Lösung wurde hergestellt, indem 56 g Ätzkali (Kahlbaum) in 300 cm^3 Wasser eingetragen wurden. Beide Lösungen wurden auf 0° abgekühlt und hierauf wurde bei dieser Temperatur die Kalilauge tropfenweise der Kobaltlösung zugesetzt. Der entstehende Niederschlag setzte sich nach etwa 3 Stunden ab. Hierauf wurde der Niederschlag 4mal hintereinander mit je 5 Liter Wasser dekantiert. Durch jedesmaliges Dekantieren wurde der Niederschlag schwerer absetzbar, bis schließlich bei der fünften Dekantation eine Peptisation eintrat, die ein weiteres Auswaschen auf diesem Wege unmöglich machte. Der Niederschlag wurde nun auf einem Zsigmondy-Membranfilter (vgl. weiter unten) filtriert und zur Trockne abgesaugt, vom Filter abgelöst und in 5 Liter Wasser aufgeschlämmt, worauf sich der Niederschlag nach vier weiteren Tagen absetzte. Hierauf wurde

---

[1]) Beiträge zur Kenntnis der Oxydhydrate XVI. vgl. G. F. Hüttig und Zörner, Z. anorg. u. allg. Chem. **184** (1929), 180.

[2]) Carnot, Compt. rend. **108** (1899), 610; Schröder, Journ. chem. Soc. **58** (1890), 1213; Mawrow, Z. anorg. Chem. **24** (1900), 263; Hüttner, Z. anorg. Chem. **27** (1901), 81; Coehn u. Gläser, Z. anorg. Chem. **33** (1903), 9; S. Veil, Compt. rend. **182**, 1146—48 [Z.-Bl. **1926**. II. 713]; D. Bhaduri u. P. Ray, Quart. Journ. Indian. chem. Soc. **3**, 213—28 [Z.-Bl. **1927**. I. 577]; S. Veil, Compt. rend. **184**, 1124—25 [Z.-Bl. **1927**. II. 1443]. — Vgl. auch die diesbezüglichen Zusammenfassungen bei H. B. Weiser, "The Hydrous Oxides", Mc Graw-Hill Book Company, Inc. New York 1926.

er in der gleichen Weise wie das erstemal abfiltriert und im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure (1 : 1) unter häufigem Umrühren und Verreiben getrocknet. Bei diesem frischen, in der Kälte bereiteten Präparate bedurfte es etwa 3 Tage, um den Wassergehalt auf eine Zusammensetzung etwa entsprechend $Co_2O_3 \cdot 3\,H_2O$ zu bringen; bei gealterten Präparaten vollzieht sich der Trocknungsvorgang erheblich rascher. Das etwa bis zu diesem Grade entwässerte Präparat wurde im Achatmörser gepulvert und der Analyse bzw. den weiteren Untersuchungen zugeführt.

Ein bis zu diesem Grade getrocknetes Präparat reagiert nicht im mindesten mit einer darübergeschichteten Atmosphäre, bestehend aus reiner Kohlensäure ($p = 100$ mm) und ebensowenig mit Wasserstoff, Sauerstoff oder Stickstoff. Hingegen ziehen die noch feuchten Präparate, auch wenn praktisch bereits die ganze Kalilauge ausgewaschen ist, sehr stark die Kohlensäure der Luft an, ein Vorgang, der bei ihrer Herstellung peinlichst vermieden werden muß. Deshalb wurde bei den Fällungen dieselbe Anordnung benutzt, wie sie schon früher beschrieben wurde[1]), und während der Filtrationen mit dem Zsigmondyfilter war der Trichter mit einem Korkstopfen abgeschlossen, mit Paraffin abgedichtet und die Luft wurde durch ein Natronkalkrohr eingesaugt.

Eine Koagulation der sich nur langsam absetzenden Systeme kann durch einen geringen Zusatz von verdünnter Salpetersäure, die sich dann aus dem Niederschlag sehr gut auswaschen läßt, herbeigeführt werden. Bei dem Präparat A_1 ist jedoch von einem auf diese Weise beschleunigten Verfahren kein Gebrauch gemacht worden.

Das etwa bis zu einer Zusammensetzung $Co_2O_3 \cdot 3\,H_2O$ getrocknete Präparat ist schwarz, im Gegensatz zu den nach anderen Arbeitsvorschriften erhaltenen braunen Präparaten, welch letztere das Kobalt im Vergleich zu dem 3wertigen Kobalt zum Teil in niedereren Wertigkeitsstufen enthalten.

Das Ergebnis der Analyse (vgl. Abschnitt 3) des Präparates A_1 entspricht einer Formel $Co_2O_3 \cdot 2{,}8\,H_2O$.

Präparat A_2 soll die Bezeichnung für das Präparat A_1 sein, das nach seiner Fertigstellung bei unveränderter Zusammensetzung $Co_2O_3 \cdot 2{,}8\,H_2O$ während 3 Wochen in allseitig zugeschmolzenen Glasröhrchen bei 65° C alterte.

Präparat B: Ein Eisen(3)oxydhydrat, das zunächst als Eisen(2)oxydhydrat gefällt und nachträglich erst oxydiert wurde, zeigt in seinen chemischen und röntgenographischen Eigenschaften und insbesondere auch in bezug auf seine Entwässerungskurve ein völlig anderes Verhalten als das direkt aus einer Eisen(3)-salzlösung gefällte Oxydhydrat.[2]) Um der Frage nach dem Vorliegen ähnlicher Unterschiede beim 3wertigen Kobalt nähertreten zu können, wurde ein Präparat nach folgender Arbeitsvorschrift hergestellt:

Zu einer Lösung, bestehend aus 50 g $Co(NO_3)_2 \cdot 6\,H_2O$ (Merck) und 500 g Wasser wurde eine zweite Lösung, bestehend aus 22 g Ätzkali und 100 g Wasser bei 20° C tropfenweise zugesetzt. Der entstehende blaue Niederschlag[3]) wurde

---

[1]) G. F. Hüttig, S. Magierkiewicz u. I. Fichmann, Z. phys. Chem. Abt. A, **141** (1929), 4.

[2]) G. F. Hüttig u. A. Zörner, Z. anorg. u. allg. Chem. **184** (1929), 180.

[3]) Dieser Niederschlag gehört einem aus den beiden Komponenten CoO und H_2O aufgebauten System an, über welch letzteres gleichfalls in der nächsten Zeit von G. F. Hüttig u. R. Kassler berichtet werden soll.

7 mal mit je 5 Liter Wasser dekantiert, wobei sich der Niederschlag stets sehr rasch absetzte. Bei diesen Operationen setzte bereits eine geringfügige Oxydation durch die Luft ein, was durch eine Veränderung der Farbe des Niederschlages von Blau in Grün, Olive und schließlich Schmutzigbraun angezeigt wurde. In diesem Zustande, in welchem das Präparat, das Kobalt noch zum allergrößten Teil in der 2wertigen Form enthält, alterte es unter Wasser 10 Tage bei Zimmertemperatur und dann 8 Stunden bei 70°. Hierauf wurde die über dem Präparat befindliche Flüssigkeit bis auf etwa 1 Liter entfernt und nunmehr bei 0° C 8 cm^3 Brom und 100 cm^3 einer 12%igen Kalilauge zugesetzt, worauf der Niederschlag sofort schwarz wurde. Dieser Niederschlag wurde nunmehr in genau der gleichen Weise weiter behandelt, wie die Fällung, die zum Präparate A_1 führte. Auch hier wurde eine sehr geringe Absetzungsgeschwindigkeit der Suspensionen beobachtet. Die Analyse des Endpräparates entsprach einer Zusammensetzung $Co_2O_3 \cdot 3{,}81\ H_2O$.

Präparat C: Die an anderen Systemen gesammelten Erfahrungen lehren, daß die aus Lösungen verschiedener Salze des gleichen Metalls ausgefällten Oxydhydrate untereinander sehr verschiedene Eigenschaften aufweisen können, die sogar nach mannigfachen weiteren chemischen Veränderungen noch erhalten bleiben können. Deshalb wurden als Ausgangsmaterial für eine Reihe weiterer Präparate (C, D und E) verschiedene Komplexsalze des 3wertigen Kobalts gewählt.[1])

Das Präparat C wurde hergestellt, indem 5,3 g des Kaliumdiamminotetranitrokobaltiates $K[Co(NH_3)_2(NO_2)_4]$ in 650 cm^3 Wasser eingetragen und zwecks Beschleunigung des Lösungsvorganges auf 60° C erhitzt wurden. Hierzu wurde eine Lösung von 10 g Ätzkali in 50 cm^3 Wasser zugesetzt. Die Ausfällung begann erst nach einiger Zeit und nach 4 Stunden hatte sich der Niederschlag — unter steter Einhaltung der Temperatur von 60° C — vollständig abgesetzt. Die weitere Behandlung des Niederschlages war den früher beschriebenen ähnlich. Die Analyse des Endproduktes entspricht einer Zusammensetzung $Co_2O_3 \cdot 2{,}936\ H_2O$.

Präparat D: 7,5 g Chloropentamminokobaltichlorid $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$ wurden in 500 g Wasser gelöst und bei 60° mit einer Lösung, bestehend aus 19 g Ätzkali und 50 g Wasser versetzt. Die Fällung entsteht erst bei andauerndem Erwärmen in dem Maße, als das Ammoniak ausgetrieben wird. Die Behandlung des Niederschlages war die gleiche wie bei dem Präparat C, jedoch wurde hier eine verhältnismäßig große Absetzungsgeschwindigkeit beobachtet. Die Zusammensetzung des Endpräparates entsprach der Formel $Co_2O_3 \cdot 2{,}468\ H_2O$.

Präparat E: 10 g Hexamminokobaltichlorid, $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ wurden in 300 g Wasser gelöst und bei 60° mit einer Lösung, bestehend aus 18 g Ätzkali und 50 g Wasser versetzt. Die Ausfällung ist bereits nach etwa einer halben Stunde vollständig und der Niederschlag setzt sich sehr gut ab. Die weitere Behandlung war die gleiche wie bei den Präparaten C und D. Dem Endprodukt kam die Zusammensetzung $Co_2O_3 \cdot 2{,}274\ H_2O$ zu.

Präparat F: Die Analyse eines Präparates, das in ähnlicher Weise wie das Präparat A_1, jedoch unter Einhaltung geringerer Vorsichtsmaßregeln her-

[1]) Die Anregung zu dieser Erweiterung, sowie die Herstellung der komplexen Kobaltsalze in einem hohen Reinheitsgrade verdanken wir Herrn Dr. E. Birk (Aussig).

gestellt wurde, hatte die Zusammensetzung $Co_2O_3 \cdot 2{,}95\ H_2O \cdot 0{,}32\ CO_2$. Von diesem Präparat wurden 4,6 g mit 0,5 g Wasser versetzt und in einem schwer schmelzbaren Glasrohr eingeschmolzen. Hierauf wurde die Temperatur während 4 Stunden langsam auf 400° gesteigert, dann in der Dauer von 4 Stunden auf 400° gehalten und dann gleichfalls während 4 Stunden wieder langsam auf Zimmertemperatur gebracht. Das Ergebnis der Analyse des so entstandenen Präparates F läßt sich durch die Formel $Co_2O_3 \cdot 0{,}561\ CoO \cdot 2{,}925\ H_2O$ wiedergeben.

Weicht man von den obigen Arbeitsvorschriften ab, so kann man leicht zu Präparaten gelangen, die mehr oder minder erhebliche Anteile des Kobalts in einer geringeren Wertigkeitsstufe enthalten. Dies ist z. B. auch der Fall, wenn man bei der Herstellung der Präparate A als Oxydationsmittel Wasserstoffperoxyd statt Brom benutzt.

3. Die analytisch-chemische Untersuchung

der Präparate mußte mit Rücksicht auf die Notwendigkeit, das Verhältnis von Co : O und ebenso die Anwesenheit etwaiger Verunreinigungen genau zu kennen, sehr sorgfältig unter kritischer Sichtung der Arbeitsmethoden durchgeführt werden. Die qualitative Prüfung des letzten Waschwassers ergab bei allen Präparaten außer der Feststellung der neutralen Reaktion auch die vollständige Abwesenheit von Brom und NO_3'-Ionen. Die quantitative Analyse wurde bei allen Präparaten in folgender Weise durchgeführt: a) Eine Einwage wurde im Platintiegel über dem Gebläse geglüht, wobei das gesamte H_2O und CO_2 und der die Zusammensetzung CoO übersteigende O-Gehalt ausgetrieben wurde (Glühverlust 30,85%). Der aus CoO und allenfalls geringen Mengen Alkali bestehende Rückstand wurde im Wasserstoffstrom zwecks Überführung des Oxyds in metallisches Kobalt geglüht und gewogen (54,26%). — b) Eine andere Einwage wurde in H_2SO_4 gelöst und das gesamte Kobalt elektrolytisch abgeschieden (54,31%). Die vollständige Abscheidung vollzieht sich in kürzester Zeit, wenn man die Zersetzungsspannung bis 4 Volt steigert. Die von der Elektrolyse zurückbleibende Lösung wurde eingedampft, geglüht und zwecks Feststellung eines etwaigen Alkaligehaltes gewogen (0,00%). — c) Über eine dritte Einwage, die sich in einem Porzellanschiffchen in einem Porzellanrohr befand, wurde bei einer allmählich bis 1250° C gesteigerten Temperatur reine trockene Luft geleitet, die dann durch gewogene Chlorcalciumrohre, einem gewogenen GEISSLER'schen Kaliapparat und einem Natronkalkrohr geleitet wurde. Der Gewichtszuwachs der Chlorcalciumrohre gibt den H_2O-Gehalt (23,29%), der Gewichtszuwachs des Kaliapparates gibt den CO_2-Gehalt (0,42%). — d) Löst man eine bestimmte Menge des Präparates in Salzsäure, so wird entsprechend der Gleichung $Co_2O_3 + 6\,HCl \longrightarrow 2\,CoCl_2 + 3\,H_2O + Cl_2$ mit Rücksicht auf den Umstand, daß CoO bei gleicher Behandlung kein Chlor in Freiheit setzt, aus der entwickelten Chlormenge der Rückschluß auf die in der Einwage enthaltene Menge 3wertigen Kobalts möglich (54,20%). Die alte BUNSEN'sche Methode schreibt ein auf dem Wege des Auskochens bewerkstelligtes Überleiten des Chlors in eine KJ-Lösung und nachheriges Titrieren des ausgeschiedenen Jods vor. Am besten arbeitet man jedoch, wenn man zur Auflösung Schwefelsäure benutzt, der man eine bekannte Menge MOHR'schen Salzes zufügt und die oxydierende Wirkung des

Präparates durch Rücktitration des unveränderten Anteiles des MOHR'schen Salzes mit Kaliumpermanganat bestimmt.

Die in den Klammern beigefügten prozentuellen Angaben beziehen sich auf die Analyse des Präparates A_1 bzw. das dem in der analytischen Zusammensetzung gleiche Präparat A_2.[1]) Diese beiden Präparate zeigen noch einen gewissen geringfügigen CO_2-Gehalt, was bei der Herstellung der anderen Präparate vermieden werden konnte.

4. Die isobaren Entwässerungskurven (p = 10 mm)

sind in der gewohnten Weise[2]) unter Verzicht auf alle tabellarischen Wiedergaben[2]) in der Fig. 1 aufgenommen.

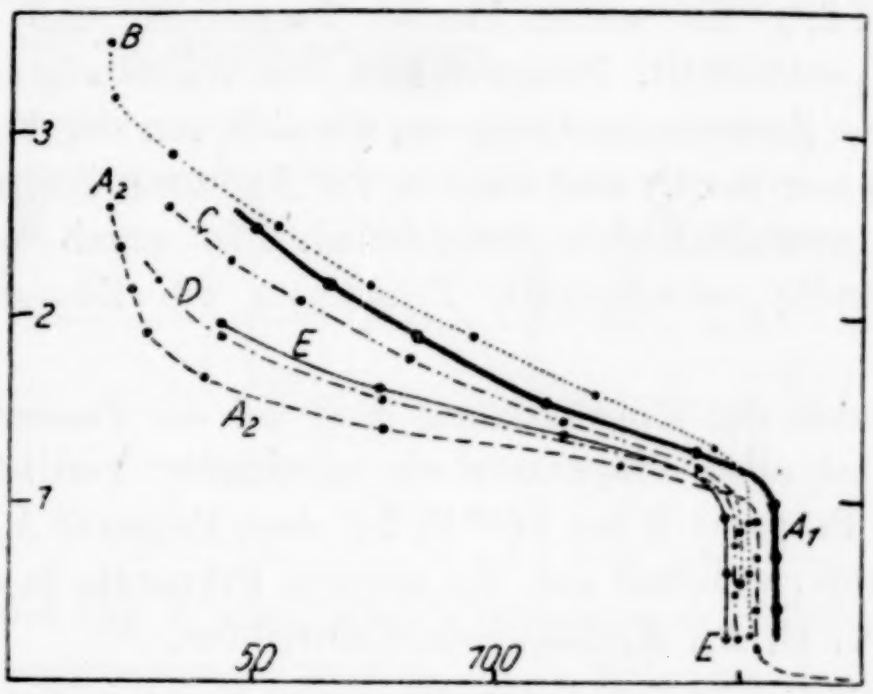


Fig. 1.

Die Anzahl Tage, die zwischen der Ausfällung des Präparates und dem Beginn der in der Fig. 1 aufgenommenen Entwässerung verstrichen ist, ist nachfolgend angegeben, wozu die sich anschließende Anzahl Tage, die die Entwässerung selbst dauerte, in Klammern beigefügt ist. A_1: 10 (21), A_2: 31 (38), B: 5 (32), C: 14 (30), D: 15 (28), E: 14 (30). Das nach der Einstellung eines Dampfdruckes im Gasraume enthaltene Gas wurde jedesmal auf seine Resorbierbarkeit durch konz. Schwefelsäure oder Phosphorpentoxyd geprüft, wobei die Messung des nicht aufgenommenen Anteiles einen Rückschluß auf den mit dem Wasserdampf gleichzeitig abgegebenen Sauerstoff zuließ. Der konstante Druck von 10 mm bedeutet jedesmal die Summe der Partialdrucke $p_{H_2O} + p_{O_2}$.

---

[1]) Die vollständigen Angaben für sämtliche Präparate befinden sich in der Dissertation von ROBERT KASSLER, Prag, Deutsche Technische Hochschule 1929. Diese Dissertation behandelt außer des Systems Co_2O_3–H_2O auch das System CoO–H_2O und bringt zahlreiche Experimente zur Aufklärung der Systematik ihrer katalytischen Fähigkeiten.

[2]) Vgl. z. B. HÜTTIG u. GARSIDE, Z. anorg. u. allg. Chem. 179 (1929), 49.

Solange die Entwässerung nicht zu Bodenkörpern geführt hat, deren Wassergehalt unterhalb einer Zusammensetzung $Co_2O_3 \cdot H_2O$ liegt, stellten sich konstante Drucke schon etwa nach einer halben Stunde ein, und es konnte nachgewiesen werden, daß mit der Wasserabgabe keine Sauerstoffabgabe stattfindet. War jedoch einmal die Entwässerung bis zu einer Zusammensetzung $Co_2O_3 \cdot H_2O$ fortgeschritten, so benötigte die Druckeinstellung bei der weiteren Entwässerung 7—10 Tage und gleichzeitig mit der Wasserabgabe erfolgte bei allen Präparaten eine Sauerstoffabgabe. Das stöchiometrische Verhältnis des in jedem Anteil abgegebenen Wassers zu dem gleichzeitig abgegebenen Sauerstoff war hierbei stets nahezu $H_2O : O = 3 : 1$.[1]) Es wurde hierbei festgestellt, daß sich weder H_2O_2 noch O_3 entwickelt. Demnach kam dem vollständig entwässerten Präparate eine Zusammensetzung zu, die sich von der Formel Co_3O_4 ($= Co_2O_{2,667}$) nur wenig, und zwar in der Richtung gegen eine etwas geringere Sauerstoffabgabe, unterschied. So ergab die Analyse eines vollständig entwässerten Präparates die Zusammensetzung $Co_2O_{2,716}$.

Im Verlaufe der Entwässerung setzt bei der Zusammensetzung $Co_2O_3 \cdot H_2O$ bei allen Präparaten ein plötzlicher Vertikalabfall ein, der bei dem Präparat E bei 148° C, bei dem Präparat A_1 bei 157° C gemessen wurde, während sich die anderen Präparate in der Reihenfolge E, D, C, B, A_2, A_1 dazwischen einreihten.

Die Ergebnisse bezüglich des Präparates F sind in der Fig. 1 nicht aufgenommen. Die Entwässerung dieses Präparates zeigt, daß nahezu das gesamte Wasser praktisch den Dampfdruck des reinen Wassers besitzt, somit dem Präparat nun mechanisch anhaftet. Erst wenn die Entwässerung bis zu einer Zusammensetzung von etwa $Co_2O_3 \cdot 0{,}56\,CoO \cdot 0{,}3\,H_2O$ ($= Co_2O_{2,782}$) fortgeschritten ist, ist zur vollständigen Austreibung dieser letzten Reste Wasser eine Temperatursteigerung über 300° C notwendig. Da dieses letztere festgebundene Wasser von etwa 0,3 Mol H_2O bei seinem Abgang erfahrungsgemäß eine Sauerstoffmenge von etwa 0,1 Atome O in die Gasphase mitnimmt, läßt sich die Zusammensetzung des vollständig entwässerten Präparates mit großer Sicherheit auf $Co_2O_{2,68}$ abschätzen, so daß man auch auf diesem Wege nicht zu wasserfreiem Co_2O_3, sondern zu einem Bodenkörper von einer Gesamtzusammensetzung Co_3O_4 gelangt.

---

[1]) Vgl. Seite 283, Fußnote 1.

Messungen, die an weniger sorgfältig hergestellten Präparaten — z. B. solchen mit einem Gehalt von 6% CO_2 und etwas CoO — ausgeführt wurden, zeigt einen, von den reinen Präparaten erheblich verschiedenen Verlauf, indem an Stelle des Vertikalabfalles eine mit steigender Temperatur stetige Wasserabnahme beobachtet wurde.

5. Die Debyeogramme

sind in der Fig. 2 dargestellt. Auf der Abszissenachse ist der halbe Abstand $= l$ [cm] zweier zusammengehöriger symmetrisch zum Primärstrahl liegender Interferenzstreifen, gemessen an der Stelle ihres gegenseitigen größten Abstandes, eingetragen. Stäbchendicke = 1,0 mm, Durchmesser der Kamera = 77,6 [mm]; die Belichtungszeit betrug durchschnittlich etwa 7 [Stunden], die Spannung 35000 [Volt], die Stromstärke 6 [Milliamp.]. Bei den Aufnahmen wurden wir von den Herren Z. Herrmann und Ch. Slonim unterstützt.

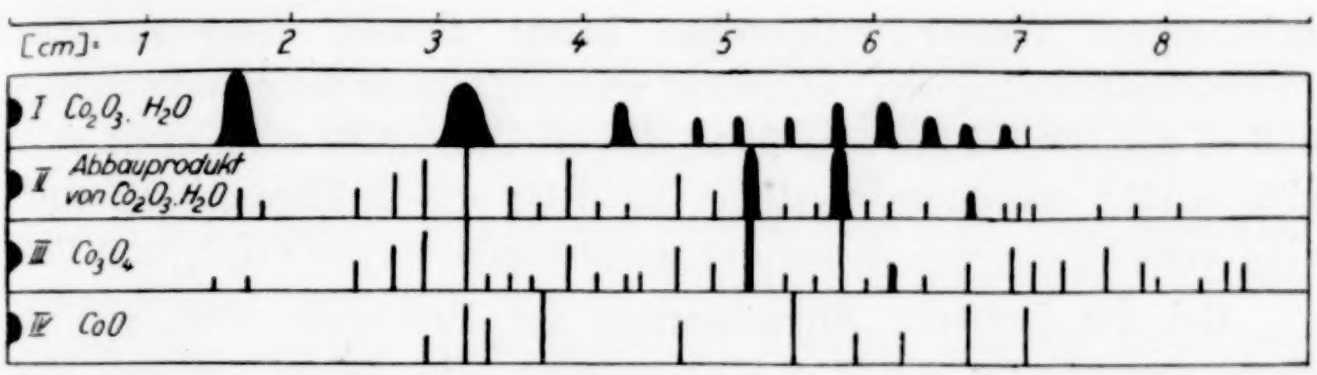


Fig. 2.

Die in der Fig. 2 mitgeteilten Debyeogramme sind an folgenden Präparaten aufgenommen worden: I. = Präparat A_1 einen Monat nach der Fällung. — II. = Abbauprodukt des Präparates A_1 (vgl. Abschnitt 4 und Fig. 1). — III. In einer Porzellanschale wurde $Co(NO_3)_2 \cdot 6\,H_2O$ auf 300° erhitzt, die Analyse ergab weitgehende Annäherung an die Zusammensetzung Co_3O_4. — IV. Das Präparat A_1 wurde in einem Platintiegel eine halbe Stunde lang vor dem Gebläse erhitzt; die Analyse ergab die Zusammensetzung CoO.

Ein Vergleich der Bilder III und IV bestätigt die Angabe der Literatur, deren zufolge CoO und Co_3O_4 in voneinander unabhängigen Gitter kristallisieren. Der Netzebenenabstand, gekennzeichnet in Fig. 2 durch $l = 3{,}2$ cm, der für die Verbindung Co_3O_4 sehr charakteristisch ist, tritt auch bei CoO auf, was aber angesichts der übrigen vollkommenen Verschiedenheiten der Spektren nur eine zufällige Übereinstimmung sein dürfte. Ein Vergleich der Bilder II und III beweist weitgehende Identität dieser beiden Präparate, so daß auch dieser Weg zeigt (vgl. Abschnitt 4), daß unser Entwässerungsprodukt des $Co_2O_3 \cdot H_2O$ das Co_3O_4 ist. Kleine, aber deutliche Ver-

schwommenheiten bei II deuten auf einen größeren Dispersitätsgrad. — Das Bild I gibt nur sehr verschwommene Interferenzen, die auf eine große Dispersität bzw. unvollständige gittermäßige Ordnung unserer Präparate $Co_2O_3 \cdot H_2O$ schließen lassen. Es ist möglich, daß diesem Präparat ein eigenes individuelles Gitter zugrunde liegt, wenn auch gewisse wichtige Übereinstimmungen mit dem Co_3O_4-Gitter einstweilen eine genetische Beziehung zu diesem Gitter nicht ausschließen.

6. Zusammenfassung.

Die auf die verschiedenste Weise hergestellten Präparate (Abschnitt 1 A bis E) stimmen darin überein, daß sie im frischen Zustande recht angenähert 3 Mol H_2O auf 1 Mol Co_2O_3 erheblich fester halten, als dies einem nur beigemengten oder adharierten oder capillar gebundenen Wasser entsprechen kann. Soweit diese Präparate röntgenspektroskopisch untersucht wurden, konnte festgestellt werden, daß es sich hierbei um sehr feine, disperse, allenfalls noch nicht völlig gittermäßig geordnete Systeme handelt; die Röntgeninterferenzen sind verschieden von denen der wasserfreien Oxyde Co_3O_4 und CoO.

Bei der isobaren Entwässerung der Präparate etwa von der Zusammensetzung $Co_2O_3 \cdot 3\,H_2O$ werden die beiden ersten Mole Wasser mit steigender Temperatur kontinuierlich abgegeben. Wir müssen also annehmen, daß in diesem Teile der Entwässerung der Bodenkörper stets aus einer einzigen Phase besteht. Da es derzeit keine praktisch anwendbaren Methoden und Kriterien gibt, die entscheiden könnten, welche chemische Verbindungen in einem solchen Falle in der festen Phase auftreten[1]), ist man einstweilen nicht berechtigt, von einheitlichen chemischen Verbindungen zu sprechen, deren Wassergehalt zwischen einem Monohydrat und Trihydrat liegen würde. Der glatte Verlauf der Entwässerungskurven in diesem Teile berechtigt zu Zweifeln über solche Existenzmöglichkeiten.

Je nach den Herstellungsbedingungen zeigt das über ein Monohydrat hinausgehende Wasser eine verschieden starke Bindung. Ob diese Verschiedenheiten auf komplexchemischen Unterschieden beruhen, welche ja wohl zumindest im Momente der Fällung bestehen müssen und sich an Hand der Ausgangsstoffe auch genauer umschreiben lassen, oder ob sie ihre Ursache vorwiegend in einer Verschiebung des Verhältnisses zwischen Häufungs- und Kristallisations-

[1]) Vgl. Z. angew. Chemie 42 (1929), 885.

bzw. Aggregationsgeschwindigkeit haben, ist einstweilen schwer zu entscheiden.

Unzweifelhaft sichergestellt ist auf Grund der Entwässerungskurven die Existenz eines Monohydrates, $Co_2O_3 \cdot 1\,H_2O$. Für die Klassifizierung dieses Hydrates ist die Feststellung von NATTA und STRADA[1]) wichtig, der zufolge sämtliche Präparate, deren Wassergehalt zwischen $Co_2O_3 \cdot 3\,H_2O$ und Co_2O_3 liegt, die gleichen Röntgeninterferenzen aufweisen. Die Entwässerung des Monohydrates vollzieht sich nahezu vollständig bei konstanter Temperatur, wobei unter gleichzeitiger Sauerstoffabgabe die sofortige Bildung von Co_3O_4 als zweite durch Abbau entstandene Phase vor sich geht. Nach NATTA und STRADA[1]) soll es auch möglich sein, diese letztere Entwässerung ohne Sauerstoffabgabe so zu leiten, daß schließlich wasserfreies Co_2O_3 resultiert.

Das Altern der wasserreichen Präparate besteht in einer ständigen Lockerung desjenigen Wassers, das über die Zusammensetzung $Co_2O_3 \cdot 1\,H_2O$ hinausgeht, bis schließlich dieses Wasser als freies, in keinerlei Weise gebundenes Wasser abgeschieden wird. Demgegenüber konnte eine Veränderung des als Monohydrat gebundenen Wassers mit der Zeit von uns nicht festgestellt werden. Indessen kann man aus der Zerstörung dieses Monohydrates bei unseren Druck-Erhitzungsversuchen (Präparat F), sowie aus der geringen Beständigkeit des Co_2O_3, die wohl — wenn auch sicher in geringerem Ausmaße — auch für das Hydrat zutreffen dürfte, sowie schließlich aus der Irreversibilität unserer Zersetzungsreaktion schließen, daß auch diese Verbindung unter gewöhnlichen Umständen einem Zerfall in Co_3O_4, O_2 und H_2O zustrebt.

Vergleicht man das System Co_2O_3–H_2O mit dem System Fe_2O_3–H_2O, so weist das erstere in wichtigen Beziehungen geringere Mannigfaltigkeiten auf, die dadurch bedingt sind, daß wasserfreies Co_2O_3 weder bei der Fällung, noch beim Altern entstehen kann. Das System Co_2O_3–H_2O ist vergleichbar den gelben Eisenoxydhydraten, die schon bei der Fällung aus dem fertigen oder nahezu fertigen Monohydrat bestehen, wohingegen für die roten Eisenoxydhydrate, die beim Altern wasserfreies Eisenoxyd ergeben und für die Verwicklungen, die aus dem Bestehen zweier Alterungsreihen hervorgehen, die entsprechenden Analoga bei dem 3wertigen Kobalt fehlen.

[1]) G. NATTA u. M. STRADA, Gazz. chim. Ital. 58, 419—33 [Z.-Bl. 1928. II. 1993]. Daselbst sind auch Röntgenogramme nebst Auswertungen zahlreicher Präparate des Systems Co_2O_3–H_2O mitgeteilt.

Hierbei muß überdies auch noch der Unterschied festgehalten werden, daß der Hämatit (Fe_2O_3) und der Goethit ($Fe_2O_3 \cdot 1\,H_2O$) in selbständigen, voneinander unabhängigen Gittern kristallisieren, wohingegen das Co_2O_3 und $Co_2O_3 \cdot H_2O$ das gleiche Gitter benützen, das überdies für beide Anordnungen instabil ist; die Anordnung des Monohydrates ist hierbei die beständigere Form. — Demgegenüber kann bei dem System Co_2O_3–H_2O im Vergleich zu Fe_2O_3–H_2O insofern mit einer größeren Mannigfaltigkeit gerechnet werden, als die größere Fähigkeit des Kobalts komplexe, vielgestaltige Verbindungen zu bilden, möglicherweise auch bei den Oxydhydraten zum Ausdruck kommt.

Prag, *Institut für anorganische und analytische Chemie der Deutschen Technischen Hochschule.*

Bei der Redaktion eingegangen am 26. August 1929.

Ein Beitrag zur Erkenntnis der Calcium-Magnesiumtrennung nach der Oxalatmethode. II.

Von Z. Herrmann.

In einer früheren Arbeit[1]) wurden die Verhältnisse, die bei der Calciumoxalatfällung in Gegenwart von Magnesiumoxalat vorwalten, untersucht und der sich nach dieser Methode ergebende Mehrbetrag größtenteils auf die, während des vielstündigen Stehenlassens des Niederschlages, erfolgte Aufhebung der Übersättigung und Abscheidung des Magnesiumoxalats zurückgeführt.

Die Deutung der spezifischen Wirkung des Calciumoxalats auf das Mitfällen von Magnesiumoxalat wurde in der genannten Arbeit nicht gegeben und konnte, wie dort schon erwähnt, in der Bildung einer Calcium-Magnesiumoxalatverbindung, einer festen Lösung oder schließlich in einer Oberflächenadsorption gesucht werden.

Ich habe versucht, die hier vorwaltenden Zustände auf röntgenspektroskopischem Wege einer Klärung näherzubringen. Zu diesem Zwecke wurden, zum späteren Vergleich, Calciumoxalat- und Magnesiumoxalat-Debyeogramme aufgenommen, wobei zwei Modifikationen des Calciumoxalatmonohydrat, je nach der Ausfällungsart, kochend oder in der Kälte, festgestellt wurden. Die Röntgenogramme der gleichzeitig ausgefällten Oxalate, wobei die Konzentration des einen oder des zweiten Bestandteiles variiert wurde, ergaben auch bei verschiedenen Aufnahmebedingungen nur die Linien der beiden Salze. Neue Debyeringe, die auf die Existenz einer Calcium-Magnesiumoxalatverbindung hinweisen würden, konnten auf keiner Aufnahme festgestellt werden.

Die Bildung einer festen Lösung der beiden Oxalate müßte sich, die Anwendbarkeit des Vegard'schen Additivitätsgesetzes bei rhombischen und monoklinen Gittern vorausgesetzt, bei den ziemlichen Größenunterschieden der Atom- und Ionenradien nach Goldschmidt

Atome	Mg	1,62	Å	Ionen	0,78
„	Ca	1,96	„	„	1,06

[1]) Z. Herrmann, Z. anorg. u. allg. Chem. **182** (1929), 395.

in einer Zusammenziehung des Calciumoxalatgitters äußern und das Röntgenogramm müßte deutliche Vergrößerung der Abstände der Debyelinien zeigen.

In 2 Versuchsreihen wurden die Calcium- und Magnesiumoxalate ausgefällt und zwar in einer Versuchsserie kochend, in der zweiten in der Kälte. Zwecks besserer Übersicht wurde die Konzentration des einen Bestandteiles variiert, während die Konzentration des zweiten konstant gehalten wurde. Es wurden nacheinander 40, 20, 10, 5, 2,5, 1 g Magnesiumchlorid mit 0,5 g Calciumchlorid in 100 cm^3 Wasser gelöst und 10 cm^3 der Lösung zur Ausfällung der beiden Oxalate verwendet. Die Röntgenogramme wurden bei konstanten Bedingungen (gleiche Röhrchendurchmesser, gleiche Spannung und Stromstärke, gleiche Aufnahmedauer, dieselbe Kamera) aufgenommen. Die Röntgenogramme zeigen je nach dem Mischungsverhältnis entweder die Bilder der einzelnen Oxalate oder die beider nebeneinander. Eine Änderung der Linienabstände ist nicht zu konstatieren. Es scheint die Annahme berechtigt, daß die Wirkung des Calciumoxalats auf die Mitfällung des Magnesiumoxalats eine Art von Oberflächenadsorption ist; eine Anschauung, die im folgenden weiter erklärt, gestützt werden soll.

Bei den in der angegebenen Weise ausgeführten Ausfällungen der beiden Oxalate wurde beobachtet, daß die sichtbare Ausfällung des Calciumoxalats in meßbar verschiedenen Zeiten vor sich geht. Da diese Induktionszeit des Calciumoxalats in direkter Abhängigkeit von dem Übersättigungsgrade des Magnesiumoxalats steht, scheint der Übersättigungszustand von besonderer Wichtigkeit zu sein und eine spezifische Wirkung auf die Ausfällungszeit auszuüben. In konzentrierten, aber nicht stark übersättigten Magnesiumoxalatlösungen ist die Ausfällung des Calciumoxalates momentan. Eine Änderung der Löslichkeit des Calciumoxalats ist, wie quantitative Bestimmungen ergeben haben, nicht feststellbar und auch eine event. Annahme einer zweiten Modifikation ist auf Grund der Röntgenogramme abzulehnen. Die qualitative Prüfung mit anderen übersättigbaren Salzen (Natriumthiosulfat, Natriumacetat) und mit anderen rasch abscheidbaren Niederschlägen ergab dasselbe Resultat, eine Änderung der Induktionszeit.

In der oben zitierten Arbeit wurde die erst nach einer bestimmten Zeit sichtbare Abscheidung des Magnesiumoxalats aus hoch übersättigten Lösungen auf Grund der von Smoluchowski für die langsame Koagulation von Metallkolloiden ausgearbeitete Theorie zu er-

klären versucht. Danach stellen wir uns den Verlauf der Abscheidung so vor, daß im Augenblicke des Zusammenschüttens der Reaktionslösungen momentan das Reaktionsprodukt entsteht und zwar in der kleinsten Größenordnung, die wir der Einfachheit halber Primärteilchen nennen wollen. Der Mechanismus der Kristallabscheidung kann folgendermaßen dargestellt werden: Damit die Kristallabscheidung in das Gebiet des Sichtbaren tritt, ist es notwendig, daß die Teilchen eine gewisse Größenordnung überschreiten und von diesem Augenblick an abgeschieden werden. Nach dem Zusammenschütten und der Bildung der Einserteilchen entstehen aus je 2 Primärteilchen die größeren Zweierteilchen und zwar nach einer Reaktion zweiter Ordnung. Der Verlauf dieser Reaktion wird gestört durch die Bildung von Dreierteilchen, die aus je einem Primärteilchen und einem Zweier entstehen. Gehen wir in dieser Vorstellungsweise weiter, so kommen wir zu den Viererteilchen, für deren Entstehung aber schon zwei Möglichkeiten vorhanden sind, nämlich entweder aus je zwei Zweierteilchen, oder aus einem Primärteilchen und einem Dreierteilchen. Die Zahl der Möglichkeiten der Entstehung vervielfältigt sich bedeutend, zu je größeren Teilchen man übergeht. Wenn wir die Zahl der vorhandenen Zweierteilchen in Abhängigkeit von der Zeit betrachten, so sehen wir: Zu Beginn ist keines vorhanden und nach Ablauf einer unendlich großen Zeit ebenfalls keines, infolgedessen muß ihre Anzahl in einem bestimmten Momente ein Maximum besitzen. Dasselbe läßt sich von den Dreierteilchen sagen und noch, daß die Zeit, zu der ihre Anzahl ein Maximum erreicht, eine längere sein wird, wie bei den Zweierteilchen, da diese ja das Ausgangsprodukt darstellen.

Die obenerwähnten Versuche scheinen die Schlußfolgerung zuzulassen, daß die Smoluchowski'sche Theorie auch auf die kristalline Abscheidung anorganischer Verbindungen zu verallgemeinern ist. Die Induktionszeit ist im allgemeinen unmeßbar klein, die Keimbildung und die Induktionszeit läßt sich aber durch geeignete Mittel verzögern und meßbar verfolgen. Quantitative Versuche in dieser Hinsicht werden fortgesetzt und veröffentlicht.

Adsorptionsvorgang.

Von dem bei der Calcium–Magnesiumoxalatfällung stattfindenden Adsorptionsvorgang können wir folgendes Bild skizzieren: Beim Zusammenschütten befinden sich beide Oxalatlösungen im Zustande der Übersättigung. Die sichtbare Abscheidung beider bedingt eine

gewisse Größenordnung. Verwenden wir nach HABER[1]) den Begriff der Häufungs- und Ordnungsgeschwindigkeit, so können wir sagen, daß die Häufungsgeschwindigkeit beim Calciumoxalat eine viel größere ist. Diese wird aber durch die großen Molekülkomplexe der übersättigten Magnesiumoxalatlösung verringert. Es ist nun selbstverständlich, daß dieser verlangsamte Vorgang des Zusammentretens der Calciumoxalatmoleküle vielmehr Möglichkeit bietet, das Magnesiumoxalat einzuhüllen, zu adsorbieren. Der eben geschilderte Vorgang stellt einen Extremfall vor; diese Vorstellungsweise läßt sich wohl aber auf weniger konzentrierte Lösungen in gleicher Weise übertragen. Nicht unerwähnt sollen an dieser Stelle die Arbeiten MARC's: „Über die Kristallisation aus wäßrigen Lösungen“[2]) sein, der durch Beimischung kleiner Mengen fremder Stoffe zu einer übersättigten Lösung Adsorption bewirkt hat und je nach dem Grade der Adsorption eine Verzögerung der Kristallabscheidung festgestellt hat.

[1]) HABER, Ber. d. D. Chem. Ges. **55**, I, S. 1717.
[2]) Z. phys. Chem. **68** (1909), 104—114.

Prag, *Röntgenabteilung des Institutes für anorganische und analytische Chemie der Deutschen Technischen Hochschule.*

Bei der Redaktion eingegangen am 24. September 1929.

Die Temperatur, bei der goldhaltiges Glas rot wird, und die Temperatur, bei der die erzwungene Doppelbrechung im Glase verschwindet.

Von G. Tammann und H. Schrader.

Fein verteiltes Gold löst sich in flüssigen Silicatgläsern. Bei schneller Abkühlung erhält man farbloses Glas. Beim Anlassen des Glases färbt es sich rot.

Zur Herstellung goldhaltiger Gläser wurde gepulvertes farbloses Thüringer Glas mit einer Goldchloridlösung gemengt und die Lösung unter beständigem Umrühren zur Trockne gebracht. Der Rückstand wurde darauf im Porzellanrohr bei 1100° zusammengeschmolzen und die Schmelze in Wasser abgeschreckt.

Die Glasstücke wurden darauf in einen Drahtofen gebracht, der so gewickelt war, daß in ihm ein Temperaturgefälle auf 20 cm von 200—700° erzeugt werden konnte. Die Glasstücke wurden auf einer Rinne aus schwer schmelzbarem Glase verteilt und in den Ofen geschoben. Die Temperatur wurde für verschiedene Stellen im Ofen bestimmt und die Lage der einzelnen Stücke im Ofen war bekannt. Es konnte also nach Unterbrechung der Erhitzung für jedes Glasstück angegeben werden, bis zu welcher Temperatur es erhitzt worden war.

Glasstücke mit 0,4, 1,6 und 2,0% Gold blieben während 6stündigem Erhitzen zwischen 200 und 600° farblos. Glasstücke, welche 3% Gold enthielten und die nach dem Abschrecken schwach rosa gefärbt waren, änderten nach 2- und 4stündigem Erhitzen ihre Farbe nicht. Erst nach 6stündigem Erhitzen trat bei den Glasstücken, die über 392° erhitzt worden waren, eine starke Rotfärbung ein. Alle Glasstücke, die auf Temperaturen unter $388 \pm 6°$ erhitzt waren, hatten ihre schwach rosa Farbe nicht verändert, während alle Glasstücke, deren Temperaturen über $392 \pm 6°$ bis 550° gestiegen waren, dieselbe tiefrote Farbe zeigten. Bei 390° ist also die Beweglichkeit der Goldatome im Glase so groß, daß sie sich zu ultramikroskopischen Teilchen sammeln können.

Diese Temperatur liegt sehr nahe bei der Temperatur, bei der die Doppelbrechung, welche durch Abschrecken in demselben Thüringer Glas erzeugt wird, beim Erhitzen verschwindet.

Zuerst wurde die Temperatur bestimmt, auf die man das Glas mindestens erhitzen muß, um es durch Abschrecken doppelbrechend zu machen. Die zwischen 260 und 650° erhitzten Glasstücke wurden in Öl abgeschreckt, um die Bildung von allzuviel Rissen zu vermeiden, die beim Abschrecken in Wasser entstehen. Die gesuchte Temperatur ergab sich zu 383 ± 6^0 bis 388 ± 6^0. Das von 388° abgeschreckte Glas zeigt unter gekreuzten Nikols kaum erkennbare Doppelbrechung. Bei Anwendung eines Gipsblättchens war dieselbe deutlich zu erkennen, während das von 383° abgeschreckte Glasstück auch bei Anwendung eines Gipsblättchens keine Doppelbrechung erkennen ließ.

Die Temperatur, bei der beim Erhitzen die Doppelbrechung verschwand, wurde in der Weise bestimmt, daß durch Abschrecken doppelbrechend gemachte Glasstücke je 20 Minuten auf verschiedene Temperaturen erhitzt wurden und dann langsam im Laufe von 5 Stunden auf Zimmertemperatur gebracht wurden. Die Temperatur, bei der beim Erhitzen die Doppelbrechung verschwindet, hängt ab von der Temperatur, von der das Glas zuvor abgeschreckt wurde. Bei einem Glase, das von 388° abgeschreckt war, verschwand die Doppelbrechung beim Wiedererhitzen ebenfalls bei 388°, während in einem Glase, das von 650° abgeschreckt war, die Doppelbrechung schon beim Erhitzen auf 351° verschwand.

Die Temperatur des Rotwerdens eines goldhaltigen Glases, 390°, stimmt also mit der Temperatur von 385°, oberhalb der das Glas beim Abschrecken doppelbrechend wird, gut überein. Beide Vorgänge verlangen eine gewisse Beweglichkeit der Glasmoleküle.

Göttingen, *Physikalisch-chemisches Institut.*

Bei der Redaktion eingegangen am 18. September 1929.

Über die Raumerfüllungszahlen nach Dielektrizitätskonstanten und Brechungsquotienten von Gasen.

Von W. Herz.

Vor einiger Zeit habe ich[1]) einen Vergleich der Ausdrücke

$$\frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{M}{d} \quad \text{und} \quad \frac{D-1}{D+2}\cdot\frac{M}{d}$$

(n Brechungsquotient, D Dielektrizitätskonstante, M Molgewicht, d Dichte) für eine Reihe von Flüssigkeiten durchgeführt, und es lag nahe, einige entsprechende Angaben auch für gasförmige Substanzen zu machen. Da bei den in Betracht kommenden Gasen sehr vielfach die Dichten nicht genau bekannt sind, habe ich statt der obigen Ausdrücke die Quotienten

$$\text{I.}\ \frac{D-1}{D+2} \quad \text{und} \quad \text{II.}\ \frac{n^2-1}{n^2+2}$$

berechnet, welche nach Lorenz und mir[2]) die Raumerfüllungszahlen bedeuten.

In der nachfolgenden Zusammenstellung stehen die aus den Landolt-Börnstein-Roth-Scheel'schen physikalisch-chemischen Tabellen entnommenen Werte der Dielektrizitätskonstanten der genannten Stoffe im Gaszustande bei einer Atmosphäre Druck und t^0 C und unter n_0 die auf die D-Linie bezogenen Brechungsquotienten derselben Gase bei gleichem Druck und 0^0 C. Soweit erforderlich, sind diese Brechungsquotienten auf die Temperatur t^0 nach der bekannten Formel

$$n_t - 1 = \frac{n_0 - 1}{(1+0{,}00367\ t)}$$

[1]) W. Herz, Z. anorg. u. allg. Chem. **161** (1927), 217.

[2]) Richard Lorenz und W. Herz, Z. anorg. u. allg. Chem. **127** (1923), 206, 369; **132** (1923), 36 usw.

	D	t^0C	n_0	n_t	I	II	I : II
Sauerstoff	1,000547	0	1,0002697	—	0,000183	0,000183	0,99
Stickstoff	1,000606	0	1,0002962	—	0,000202	0,000200	1,01
Wasserstoff	1,000264	0	1,0001387	—	0,000088	0,000093	0,95
Helium	1,000074	0	1,000035	—	0,000025	0,000033	0,76
Kohlendioxyd	1,000985	0	1,000451	—	0,000328	0,000300	1,09
Kohlenoxyd	1,000695	0	1,000334	—	0,000231	0,000217	1,06
Stickoxydul	1,001129	0	1,000516	—	0,000376	0,000333	1,13
Methan	1,000953	0	1,000444	—	0,000318	0,000300	1,06
Äthylen	1,001456	0	1,000723	—	0,000485	0,000466	1,04
Schwefelkohlenstoff	1,00290	0	1,001478	—	0,000966	0,000999	0,97
Tetrachlorkohlenstoff	1,00304	110	1,001779	1,001267	0,001012	0,000833	1,21
Benzol	1,00292	110	1,001823	1,001299	0,000972	0,000866	1,12
Chloroform	1,00420	120	1,001464	1,001016	0,001398	0,000666	2,10
Äthyläther	1,00700	16,5	1,001544	1,001456	0,00233	0,000966	2,41
Chlorwasserstoff	1,00258	100	1,000447	1,000327	0,000859	0,000217	3,96
Methyläther	1,00743	0	1,000891	—	0,002471	0,000600	4,12
Methylacetat	1,0077	100	1,001138	1,000832	0,002560	0,000563	4,63
Äthylformiat	1,0087	100	1,001191	1,000871	0,002894	0,000566	5,11
Äthylalkohol	1,00647	110	1,000885	1,000630	0,00215	0,000416	5,17
Äthylbromid	1,01462	15,5	1,001223	1,001157	0,00485	0,000766	6,33
Äthylchlorid	1,01469	15,5	1,001179	1,001116	0,00487	0,000733	6,64
Methylalkohol	1,00600	110	1,000623	1,000444	0,00200	0,000300	6,67
Schwefeldioxyd	1,00993	0	1,000686	—	0,00330	0,000466	7,08
Ammoniak	1,00718	20	1,000379	1,000353	0,00239	0,000233	10,2
Wasserdampf	1,00705	145	1,000259	1,000169	0,00234	0,000110	21,3

ungerechnet worden und unter n_t aufgezählt. Unter I und II befinden sich die oben angegebenen Quotienten für t^0.

Bei den ersten 12 Fällen ist die Raumerfüllung nach den Brechungsquotienten und den Dielektrizitätskonstanten ziemlich gleich, so daß man die Abweichungen von 1 in der letzten Kolumne zum größten Teile auf Versuchsfehler zurückführen kann. Bei den folgenden 13 Stoffen betragen jedoch die Quotienten nach der Dielektrizitätskonstanten ein Vielfaches von den Werten nach den Brechungsquotienten. Die ersten 12 Stoffe stellen keine Dipole vor,

oder jedenfalls sind hier die elektrischen Momente sehr klein; dagegen besitzen die späteren 13 Verbindungen erhebliche elektrische Momente.[1]) Für diese kann der Quotient I nicht mehr als Ausdruck der Raumerfüllung gelten.

Das Ergebnis dieser Arbeit steht in völliger Übereinstimmung mit den Angaben über Flüssigkeiten nach den beiden am Anfang zitierten Abhandlungen.

[1]) Debye, Polare Molekeln, Leipzig 1929, S. 191—197.

Breslau, *Physikalisch-chemische Abteilung der Universität, den 16. September 1929.*

Bei der Redaktion eingegangen am 17. September 1929.

Über „chemisch reines, pulverförmiges Quecksilber".

Von F. Krauss und K. Mählmann.

Mit einer Figur im Text.

Es ist bekannt, daß bei starker Reduktion von Quecksilbersalzen in Lösung metallisches Quecksilber ausfällt. Weiterhin ist bekannt, daß bei Reduktion von verdünnten Quecksilberlösungen kolloides Quecksilber entsteht, das allerdings ohne Schutzkolloid keine lange Lebensdauer besitzt.

Bekannt sind ferner die Patente der Chemischen Fabrik v. Heyden in Radebeul[1]) über Quecksilber „in Pulverform", zu dessen Herstellung flüssiges Quecksilber mit geeigneten Stoffen zusammen verrieben wird.

Wir haben uns mit der Frage des Quecksilbers in „Pulverform" eingehend beschäftigt und geprüft, ob es nicht gelingt, pulverförmiges Quecksilber von höherem Reinheitsgrade herzustellen.

In der sehr umfangreichen Literatur des Quecksilbers fanden wir über dieses Gebiet weiterhin eine wenig bekannte Arbeit von P. Pascal[2]), über die Reduktion von Metallsalzen mit den von ihm beschriebenen Verbindungen $Na_8Fe_2(P_2O_7)_3$ oder $K_8Fe_2(P_2O_7)_3$.

In der Abhandlung findet sich folgende Stelle[3]): „Réduction des sels de mercure".

„Les ferropyrophosphates alcalins réduisent en quelques minutes à froid et instantanément à chaud une solution de chlorure mercurique. Il se forme d'abord du chlorure mercureux, puis, en présence d'un excès de réducteur, du mercure en poudre noire."

Die Reaktion geht nach Pascal nach folgender Gleichung vor sich:

$$Na_8Fe_2(P_2O_7)_3 + 2HgCl_2 = Na_6Fe_2(P_2O_7)_3 + 2HgCl + 2NaCl.$$

---

[1]) Literatur siehe Gmelin-Kraut, Handbuch der anorg. Chemie V, 2 (1924), 352.

[2]) P. Pascal, Compt. rend. **146** (1908), 231, 279, 862.

[3]) P. Pascal, Compt. rend. **146** (1908), 863.

Verfasser gibt noch an, daß er beim Arbeiten in verdünnten Lösungen kolloides, ziemlich beständiges Quecksilber erhalten habe.

Zuerst haben wir diese Mitteilung nachgeprüft, was infolge völligen Fehlens näherer Angaben nur schwer möglich war. Es gelang uns nicht, die Resultate PASCAL's zu reproduzieren. Als wir dann Lösungen von Quecksilber(I)- oder (II)-nitrat mit Natriumphosphit reduzierten, trat wohl in einigen Fällen Reduktion ein, doch bestand der Hauptteil des anfangs weißen, schließlich gelb und grau werdenden Niederschlages aus rhombischen Prismen mit einem Gehalt von etwa 81,5% Quecksilber, was einer Ausbeute an Quecksilber von 110% entsprach; es waren wohl basische Salze entstanden.

Auch P. und M. RICHTER[1]) berichten über die Herstellung von pulverförmigem Quecksilber. Die Genannten brachten Quecksilberchromat mit Kaliumcyanid zusammen. Das neben Kaliumchromat entstehende Quecksilber(I)-cyanid wurde erhitzt und zerfiel hierbei in Quecksilber(II)-cyanid und in metallisches Quecksilber in Pulverform, das nach den Angaben alsbald zu größeren Tropfen zusammenlief.

In beiden Arbeiten fehlen Analysenangaben, so daß kein klares Bild gewonnen werden kann, doch dürfte das entstandene Quecksilber kaum rein gewesen sein, was übrigens auch gar nicht behauptet wird. Hierfür spricht auch, daß die Präparate schwarz gewesen sind, was unserer Erfahrung nach ein sicheres Zeichen dafür ist, daß das Quecksilber stark verunreinigt war.

Wir haben nun als Ausgangsmaterial vornehmlich Quecksilber(I)- und Quecksilber(II)-nitratlösungen und als Reduktionsmittel u. a. Hydrazinhydrat, schweflige Säure, Eisen(II)-sulfat, phosphorige Säure, Zinn(II)-chlorid verwendet[2]) und auf Grund von mehreren hundert Versuchen festgestellt, daß es bei genauester Einhaltung bestimmter Versuchsbedingungen gelingt, eine pulverförmige Abscheidung zu erzielen, die bis zu 99,8% Quecksilber enthält, also als „chemisch reines, pulverförmiges Quecksilber" angesprochen werden kann.

Durch Abänderung der Versuchsbedingungen können nach Wunsch Präparate hergestellt werden, die weniger Metall enthalten.

---

[1]) P. u. M. RICHTER, Ber. **15** (1887), 1489.

[2]) Die Anregung zu einem Teile dieser Versuche stammt von R. A. FELDHOFF.

Die hochprozentigen Produkte stellen, wie Mikroaufnahmen (1 : 100) zeigen, ein feines mikroskopisches Pulver dar, das beständig ist (Fig. 1). Beim starken Reiben oder Schütteln wird es flüssig. Aufheben unter Wasser erhöht die Haltbarkeit gegenüber Schütteln, was beim Versenden zu beachten ist.

Das pulverförmige Quecksilber besitzt eine große Oberfläche und ist überaus reaktionsfähig; es eignet sich daher zur Herstellung von Verbindungen des Quecksilbers oder von Gemengen mit anderen Stoffen.

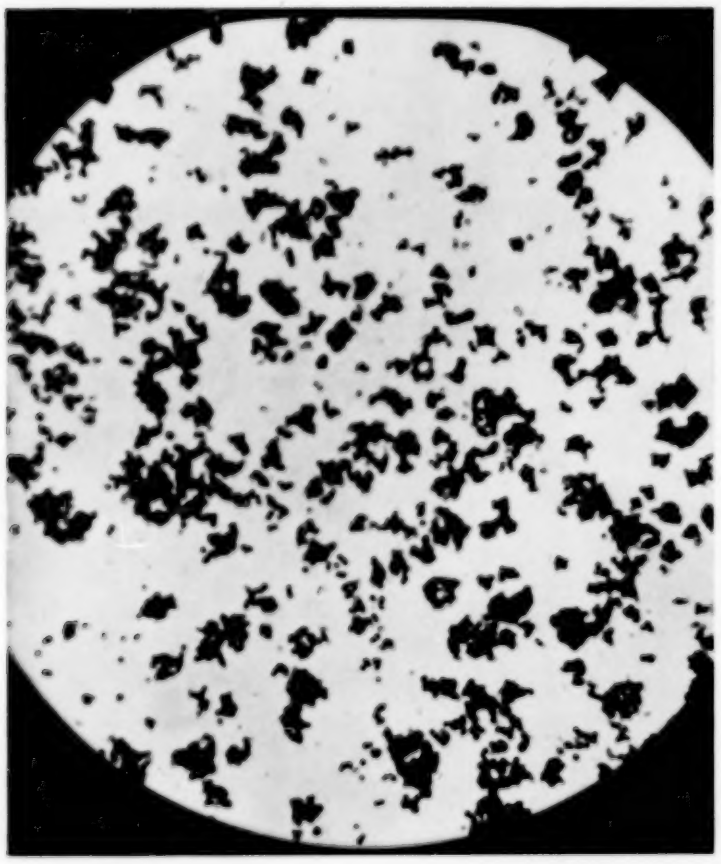


Fig. 1.

Die nicht so hochprozentigen Präparate enthalten mehr oder weniger große Mengen von Verunreinigungen, meist basisches Quecksilbersulfat; außerdem ist ein Teil des Präparates in diesem Falle oft flüssig, die Farbe dunkler bis schwarz. Auch beim Reiben der Präparate zeigen sich Unterschiede: Während bei den hochprozentigen eine völlig reine, metallisch spiegelnde Quecksilberkugel entsteht, ist diese im anderen Falle mit einer Haut von Verunreinigungen überzogen und daher duff und nicht spiegelnd.

Beim Destillieren geben alle Präparate natürlich flüssiges Quecksilber.

Die Ursache für die beschriebenen Erscheinungen suchen wir nicht darin, daß zwei Modifikationen des Quecksilbers vorliegen, sondern wir nehmen an, daß bei bestimmten Versuchsbedingungen beim Ausfallen mikroskopisch kleine Teilchen dadurch am Zusammenlaufen verhindert werden, daß sie sich mit einer außerordentlich dünnen Schicht von basischen Salzen überziehen, deren Menge bei den „chemisch reinen“ Präparaten so gering ist, daß sie analytisch innerhalb der Fehlergrenze für 100%iges Quecksilber bleiben, also des öfteren 0,3% und auch weniger ausmachen.

Versuche.

Wir wollen mit Rücksicht auf die notwendige Raumersparnis nicht über alle unsere Versuche berichten, sondern beschränken uns darauf, die wichtigsten Reihen zu beschreiben, und dann einige unserer Ansicht nach gute Vorschriften zur Herstellung von „chemisch reinem, pulverförmigem Quecksilber" anzugeben.

Die ersten systematischen Versuche ergaben, daß verdünnte Lösungen sowohl des Quecksilbersalzes, als auch des Reduktionsmittels für unsere Zwecke ungeeignet waren, denn es entstanden kolloide Lösungen oder basische Salze. Auf der anderen Seite wirkte eine zu starke Konzentration, besonders des Reduktionsmittels, oft schädigend, da dann die Reduktionswirkung zu stark war und flüssiges Quecksilber entstand.

Es mußte also ein Mittelweg eingehalten werden und hierin bestand die Schwierigkeit. Außerdem kam es anfänglich des öfteren vor, daß, wenn heute eine Versuchsreihe mit bestem Erfolge ausgeführt worden war, aus nicht bekannten Gründen bei einer Wiederholung am nächsten Tage, an demselben Platze, mit denselben Lösungen, mit derselben Menge, bei der gleichen Temperatur, bei denselben Lichtverhältnissen nur „flüssiges" Quecksilber sich bildete, so daß trotz unserer Erfahrung des öfteren viele Versuche notwendig waren, um brauchbare Präparate zu erhalten.

Auf Grund mehrerer hundert Versuche halten wir z. B. die folgende Versuchsanordnung für geeignet:

Zu 3 Liter einer kalt gesättigten wäßrigen Lösung von Quecksilber(II)- oder Quecksilber(I)-nitrat wird 1 Tropfen konz. Salpetersäure hinzugegeben. 50 cm^3 dieser Lösung werden unter Umrühren mit einigen Tropfen von 3%igem Hydrazinhydrat oder mit 30 cm^3 einer gesättigten Eisen(II)-sulfatlösung versetzt. Es entsteht hierbei anfangs ein heller Niederschlag, der durch häufiges Umschwenken allmählich grau wird. Nach dem Filtrieren und Auswaschen mit Alkohol wird das Produkt an der Luft getrocknet und analysiert.

Für die Analyse erprobten wir verschiedene Verfahren mit einer aus völlig reinem Quecksilber hergestellten Quecksilber(II)-nitratlösung. Da die Bestimmung als HgS wegen der anwesenden Salpetersäure nicht angewendet werden konnte und die Füllung als Zink-

quecksilberrhodanid nicht befriedigte, titrierten wir mit n/10-Rhodanammoniumlösung und Ferriammoniumsulfat als Indikator, wobei wir gute Ergebnisse erzielten.[1])

Die folgenden Höchstwerte wurden erhalten:

99,4; 99,5; 99,7; 99,7; 99,8% Hg.

[1]) Ridisule, Nachweis, Bestimmung und Trennung der chemischen Elemente Band II, 1913.

Braunschweig, *Chemisches Institut der Technischen Hochschule, Juli 1929.*

Bei der Redaktion eingegangen am 31. Juli 1929.

Beziehungen der Schmelzpunktsmolvolume zu den Ionenradien bei Alkalihaloiden.

Von W. Herz.

Vor einigen Jahren haben Richard Lorenz und ich[1]) zeigen können, daß die Schmelzpunktsmolvolume geschmolzener Salze zu den Molvolumen der Salze im kristallisierten Zustande bei Zimmertemperatur in einem ziemlich konstanten Verhältnis stehen. In Verfolg dieser Untersuchungen habe ich jetzt geprüft, wie sich die Schmelzpunktsmolvolume der Alkalihaloide zu der Raumbeanspruchung verhalten, die man aus den Ionenradien berechnen kann. Die Ionenradien der Alkalimetalle und der Halogene sind nach Goldschmidt[2]) und Pauling[3]) recht genau bekannt, und die von den beiden Forschern angegebenen Werte stimmen sehr gut überein; nur beim Lithium ist ein etwas größerer Unterschied vorhanden. Die Raumbeanspruchung der für jedes Alkalihaloid zusammengehörigen Ionen habe ich, da es sich für meinen Zweck nur um einen Vergleich handelt, einfach in der Weise zusammengestellt, daß ich aus dem Metall- und dem Halogenionenradius die entsprechenden Kugelvolume berechnete und addierte. Den Raum einer Molekel des geschmolzenen Salzes beim Schmelzpunkt erhielt ich aus den oben erwähnten, von Lorenz und mir mitgeteilten Schmelzpunktsmolvolumen durch Division mit der Avogadro'schen Zahl ($6{,}06 \cdot 10^{23}$).

Die Ionenradien betragen in 10^{-8} cm-Einheiten

	Li	Na	K	Rb	Cs	F	Cl	Br	J
Nach Goldschmidt .	0,78	0,98	1,33	1,49	1,65	1,33	1,81	1,96	2,20
Nach Pauling	0,60	0,95	1,33	1,48	1,69	1,36	1,81	1,95	2,16
Von mir benutzt . . .	0,69	0,96	1,33	1,48	1,67	1,34	1,81	1,95	2,18

Nach den von mir benutzten Ionenradien sind die Kugelvolume für

Li	Na	K	Rb	Cs	F	Cl	Br	J
0,14	0,37	0,99	1,36	1,95	1,01	2,48	3,11	4,34

in 10^{-23} cm^3-Einheiten.

[1]) R. Lorenz u. W. Herz, Z. anorg. u. allg. Chem. **145** (1925), 88.
[2]) V. M. Goldschmidt, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **60** (1927), 1263.
[3]) L. Pauling, Journ. Amer. Chem. Soc. **49** (1927), 765.

In der nachfolgenden Tabelle stehen unter $M : d_e$ die Schmelzpunktsvolume[1]), unter V_m die daraus mit Hilfe der Avogadro'schen Zahl ermittelten Räume für die einzelnen Molekeln, unter V_i die Summe der kugelförmig gedachten Ionenräume der entsprechenden Salze und unter $V_m : V_i$ ihr Verhältnis.

	$M : d_e$	V_m	V_i	$V_m : V_i$
LiF	14,40	$2{,}38 \cdot 10^{-23}$	$1{,}15 \cdot 10^{-23}$	2,07
LiCl	28,30	4,67	2,62	1,78
LiBr	34,12	5,63	3,25	1,73
NaF	21,55	3,56	1,38	2,58
NaCl	37,74	6,23	2,85	2,19
NaBr	44,08	7,27	3,48	2,09
NaJ	54,74	9,03	4,71	1,92
KF	30,36	5,01	2,00	2,52
KCl	48,80	8,05	3,47	2,32
KBr	56,03	9,25	4,10	2,26
KJ	67,76	11,18	5,33	2,10
RbF	35,78	5,90	2,37	2,49
RbCl	57,19	9,44	3,84	2,46
RbBr	61,06	10,08	4,47	2,25
RbJ	74,19	12,24	5,70	2,15
CsF	41,81	6,90	2,96	2,33
CsCl	59,85	9,88	4,43	2,23
CsBr	67,40	11,12	5,06	2,20
CsJ	81,21	13,40	6,29	2,13

Wie die letzte Kolumne lehrt, ist das Verhältnis der Raumbeanspruchung von Molekeln geschmolzener Alkalihaloide beim Schmelzpunkt zur Raumbeanspruchung der Summe beider zum Salz gehörigen Ionenräume ziemlich konstant, was darauf hindeutet, daß der Schmelzpunkt als ein charakteristischer Punkt der Skala der übereinstimmenden Zustände auch für die Ionenradien von Bedeutung ist.

[1]) Vgl die zitierte Abhandlung von Lorenz und Herz.

Breslau, *Physikalisch-chemische Abteilung der Universität, den 16. September 1929.*

Bei der Redaktion eingegangen am 17. September 1929.